



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

TESIS DOCTORAL

Aceros sinterizados de altas prestaciones y baja aleación para la industrialización de cubos sincronizadores

Autora:

Piedad García Álvarez

Directores:

Mónica Campos Gómez

José Manuel Torralba Castelló

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química
Leganés, Abril 21013

TESIS DOCTORAL

Aceros sinterizados de altas prestaciones y baja aleación para la industrialización de cubos sincronizadores

Autora: Piedad García Álvarez
Directores: Mónica Campos Gómez
 José Manuel Torralba Castelló

Firma del Tribunal Calificador

Firma

Presidente:

Vocal:

Vocal:

Vocal:

Secretario:

Calificación:

Leganés, de de 2013

Agradecimientos

Esta tesis no habría sido posible sin la colaboración de todo el personal de PMG Asturias S.A.U., desde el director gerente, Néstor Martínez, que permitió la utilización de personal e instalaciones para la realización de los ensayos, hasta todos y cada uno de los operarios de producción y calidad que me ayudaron tanto en la fabricación y procesado de las muestras, como en su caracterización. Durante los tres últimos años muchas cosas han cambiado, pero espero no olvidarme de ninguno:

Encargados de turno, Pedro, Cipriano y Álvaro, a pesar de estar siempre con mil problemas en la cabeza, jamás habéis dejado de ayudarme y darme ánimos.

Jefes de equipo: Kiko, Juan Alberto, Pereda, Oviaño, Manolo, Fernando, Carbajo, Jorge, Fran, siempre dispuestos a echarme una mano incluso en momentos de crisis.

Operarios de producción: Javi, Florentino, *Victorín*, Saludes, José Ramón, Rogelio, Castillo, Bujanda, Argüelles, todos habéis fabricado las muestras siguiendo mis planes, sin dejar por ello de atender a vuestras responsabilidades con la producción.

Operarios de laboratorios: Jose Manuel, Javi, Marcos, Pasarín, Arsenio, Cova, Álvaro, José Francisco, Rubén y Miguel Ángel, a vosotros os debo toda la ayuda para llevar a cabo la caracterización, yo sola no habría podido;

Y sobre todo a mi equipo más cercano, tanto en producción como en calidad: Jose Blanco, Antonio (hoy un poco más lejos de PMG Asturias), Bea Llana, César y especialmente a Álvaro, Silvino, Belén, Vanina, Silvia y María (ya estás en ello, el camino es difícil, pero se puede conseguir), y a Beatriz (García), por estar siempre cerca en momentos de crisis. Muchas gracias a todos.

Además, tengo que agradecer la magnífica ayuda y soporte técnico recibidos por parte del personal de Höganäs AB Suecia, Peter, Ulf, Pernilla, Heike, Caroline y Ramón.

Sin la experiencia, el saber hacer y el apoyo tanto técnico como personal de mis profesores, Mónica Campos y José Manuel Torralba, estoy segura de que no habría podido terminar esta tesis. Han pasado muchas cosas en estos años y siempre he podido contar con vosotros. El final de este capítulo es el inicio de una nueva aventura que me llevará muy lejos y cambiará mi vida, pero *siempre seréis las personas gracias a las cuáles yo soy doctora.*

Tengo que agradecer el apoyo de mis hermanos, Lucía y Arturo, y reconocer que sin el soporte de mi familia, jamás habría podido encontrar el tiempo para estudiar y trabajar a la vez. Mi madre, María, y mi suegra, Macu, me han ayudado tanto, que sin ellas la redacción de esta tesis habría sido simplemente imposible.

Pero sobre todo gracias a mi padre, que no ha podido llegar a ver acabado este proyecto y que siempre insistió en que nunca perdiera las ganas de estudiar y aprender. Él es mi referente y mi ejemplo en los aspectos más relevantes de mi vida, y desde el principio me ha animado y apoyado para sacar adelante esta investigación, a pesar del enorme desgaste personal que compaginar tesis y trabajo ha supuesto para todo mi entorno. Quizá con sólo un poco más de esfuerzo por mi parte habría podido llegar a tiempo para que él pudiera ver el resultado, pero nunca imaginé que el final llegaría de forma tan brusca e inesperada.

A Carlos, mi marido, y a mis niños, Gonzalo y Francisco, gracias por ser la alegría de mi vida y el mejor motivo para seguir adelante, a pesar de todas las dificultades.

Papá, espero que estés orgulloso.

A toda mi gran familia

A Carlos, Gonzalo y Francisco

A mi padre
(siento no haber llegado a tiempo)

Índice de Contenidos

Prefacio	1
Resumen	3
Abstract	5
Capítulo 1: Motivación y objetivos	7
Capítulo 2: Antecedentes	13
Capítulo 3: Materiales y Métodos	55
Capítulo 4: Obtención de probetas de alta densidad. Efecto de la atmósfera y temperatura de sinterización	95
Capítulo 5: Obtención de cubos sincronizadores de alta densidad. Efecto de la atmósfera y del proceso de fabricación	123
Capítulo 6: Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre los cubos sincronizadores en el proceso de “sinter-hardening”	159
Capítulo 7: Análisis de resultados	177
Capítulo 8: Conclusiones finales	193
Anexos	201

Índice de Contenidos

Capítulo 1: Motivación y objetivo	7
Capítulo 2: Antecedentes	11
2.1 Evolución de los aceros sinterizados de baja aleación.	15
2.2 El proceso pulvimetalúrgico y la industria automovilística.	18
2.3 Sistemas de alta densidad. Procesado por doble compactación de cubos sincronizadores.	26
2.4 Influencia y descripción de las atmósferas de sinterización.	39
Bibliografía.	47
Capítulo 3: Materiales y Métodos	55
3.1 Materiales.	57
3.2 Descripción general del proceso experimental. Diagrama de flujo de proceso.	62
3.3 Técnicas de caracterización.	63
3.3.1 Análisis químico.	66
3.3.2 Densidad.	66
3.3.3 Comportamiento dimensional.	67
3.3.4 Dureza.	68
3.3.5 Ensayo rotura.	68
3.3.6 Fractografía.	69
3.3.7 Ensayo cámara niebla salina.	69
3.3.8 Metalografía.	70
3.4 Fabricación de muestras.	71
3.4.1 Primer prensado.	72
3.4.2 Primer Sinterizado o Presinterizado (2P2S).	81
3.4.3 Segundo prensado (2P2S).	83
3.4.4 Segundo sinterizado (2P2S).	85
Bibliografía.	90

Índice de contenidos

<u>Capítulo 4: Obtención de probetas de alta densidad. Efecto de la atmósfera y temperatura de sinterización</u>	<u>95</u>
4.1. Análisis químico.	98
4.1.1 Análisis del contenido carbono en pieza final sinterizada.	98
4.1.2 Análisis del contenido de oxígeno.	99
4.2. Propiedades físicas.	101
4.2.1 Densidad.	101
4.2.2 Propiedades dimensionales.	103
4.3. Propiedades mecánicas.	106
4.3.1 Dureza.	106
4.3.2 Ensayo tracción.	108
4.4. Metalografía.	111
4.4.1 Porosidad.	111
4.4.2 Microestructuras.	113
4.5. Conclusiones parciales.	117
Bibliografía.	120

<u>Capítulo 5: Obtención de cubos sincronizadores de alta densidad. Efecto de la atmósfera y del proceso de fabricación</u>	<u>123</u>
5.1. Análisis químico.	126
5.1.1 Análisis del contenido carbono en pieza final sinterizada.	126
5.1.2 Análisis del contenido oxígeno.	127
5.2. Propiedades físicas.	128
5.2.1 Densidad.	128
5.2.2 Propiedades dimensionales.	130
5.3. Propiedades mecánicas.	132
5.3.1 Dureza.	132
5.3.2 Ensayo rotura.	134
5.4. Fractografía.	136
5.5. Metalografía.	139
5.5.1 Porosidad.	139

Índice de Contenidos

5.5.2	Microestructuras.	143
5.6.	Comportamiento a corrosión.	146
5.7.	Conclusiones parciales.	153
	Bibliografía.	156

Capítulo 6: Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre los cubos sincronizadores en el proceso de “sinter-hardening”

6.1.	Análisis químico.	162
6.1.1	Análisis contenido de carbono en pieza final sinterizada.	162
6.1.2	Análisis contenido de oxígeno.	163
6.2.	Propiedades físicas.	165
6.2.1	Densidad.	165
6.2.2	Propiedades dimensionales.	165
6.3.	Propiedades mecánicas.	167
6.3.1	Dureza.	167
6.3.2	Ensayo rotura.	168
6.4.	Metalografía.	170
6.4.1	Porosidad.	170
6.4.2	Microestructura.	172
6.5.	Conclusiones parciales.	174
	Bibliografía.	176

Capítulo 7: Análisis de resultados

7.1.	Análisis químico.	180
7.1.1	Análisis del contenido de carbono en pieza final sinterizada.	180
7.1.2	Análisis del contenido de oxígeno.	181
7.2.	Propiedades físicas.	182
7.2.1	Densidad.	182
7.2.2	Propiedades dimensionales.	184

Índice de contenidos

7.3.	Propiedades mecánicas.	186
7.3.1	Dureza.	186
7.3.2	Ensayo tracción (probetas) - ensayo rotura (cubos).	187
7.4.	Conclusiones parciales.	189
	Bibliografía.	191
 <u>Capítulo 8: Conclusiones finales</u>		<u>193</u>
	Conclusiones relativas a la sinterización a baja temperatura.	196
	Conclusiones relativas a la sinterización a alta temperatura.	197
	Conclusiones relativas al ciclo de doble prensado-doble sinterizado.	197
	Conclusiones relativas a la velocidad de enfriamiento.	198
	Bibliografía.	199
 <u>Anexos</u>		<u>201</u>
A II	Probetas de alta densidad: porosidad de cada material en función de la ruta de procesado y de la atmósfera de sinterización	203
A II	<i>Cubos sincronizadores: porosidad de cada material en función de la velocidad de enfriamiento</i>	215

Prefacio

Durante los últimos años, en la empresa en general, y en la industria del automóvil en particular, se ha desarrollado una carrera frenética por desarrollar nuevos materiales con menos aleantes que, cumpliendo los requisitos de la función de los productos, presenten un comportamiento estable desde el punto de vista económico.

La idea de esta tesis se fragua durante la crisis que asoló el mercado mundial durante los años 2008 y 2009. Es precisamente este entorno global lo que ha hecho que, aprovechando las oportunidades que siempre existen en los tiempos de crisis, algunas empresas hayan decidido apoyar incondicionalmente la investigación y el desarrollo práctico de materiales y procesos novedosos que pueden, por su parte, proporcionar en un futuro cercano una ventaja competitiva a dichas empresas.

El estudio del comportamiento real durante todas las etapas de fabricación de nuevos materiales de baja aleación, con elementos a su vez más baratos y menos sujetos a las fluctuaciones del mercado, ha sido el objetivo prioritario de esta tesis. Además, se han podido aprovechar los conocimientos técnicos y la experiencia acumulada durante años de dos empresas muy significativas en cuanto a la fabricación pulvimetalúrgica: Höganäs AB (Suecia) y PMG Asturias Powder Metal S.A.U. Höganäs AB (Suecia) es el fabricante de polvos metálicos con presencia global, cuya experiencia, conocimiento y compromiso con la investigación aplicada son un referente dentro de la industria pulvimetalúrgica. PMG Asturias es un importante centro de fabricación y desarrollo, perteneciente al grupo PMG, especializado en componentes para cajas de cambios manuales y automatizadas. Ambas empresas han colaborado estrechamente tanto en la realización de los ensayos, llevados a cabo en condiciones de fabricación en serie, como en el análisis de los resultados incluidos en esta investigación, de ahí que estos sean de inmediata aplicación al entorno industrial.

Resumen

La fabricación de piezas para la industria del automóvil a través de técnicas pulvimetalúrgicas se ha desarrollado con gran rapidez durante el siglo XX gracias a su competitividad desde el punto de vista económico y a que la calidad de los productos ha alcanzado, e incluso en ocasiones superado, a la de los fabricados por técnicas más tradicionales. Sin embargo, las continuas fluctuaciones de los precios de ciertos elementos de aleación, especialmente el níquel y el molibdeno, han promovido las investigaciones destinadas a la obtención de nuevos materiales con menor contenido de aleantes o con nuevos elementos de aleación con mayor estabilidad en cuanto al coste.

Materiales como el Astaloy CrM constituyeron en su día una revolución en la pulvimetalurgia, al incluir en su composición química cromo y molibdeno, pero no níquel o cobre. Sin embargo, la ventaja económica debida a la composición, se vio mermada por el hecho de que el sinterizado de este material requiere hornos más sofisticados y atmósferas de sinterización más caras. Frente a las atmósferas tradicionales de endogás y los hornos de cinta metálica, el Astaloy CrM exige hornos cerrados, con robustos y complejos sistemas para controlar la calidad de la atmósfera, generalmente compuesta por diferentes porcentajes de nitrógeno e hidrógeno. La complejidad de los hornos, además de una mayor inversión inicial en la adquisición de los equipamientos, implica también un coste más elevado en operaciones de control y mantenimiento.

Por otra parte, los procesos tradicionales de fabricación como los mecanizados, combinados con distintos tratamientos térmicos, se han mantenido en un proceso de mejora continua, haciéndose más competitivos. Este hecho, a su vez, ha obligado a la industria pulvimetalúrgica a buscar la manera de optimizar sus procesos para no perder presencia en el mercado.

A lo largo de esta Tesis, se comparan nuevos materiales con menor cantidad de elementos de aleación, frente a otros más tradicionales, como el Distaloy AE, o similares en cuanto a su naturaleza, como el Astaloy CrM. Estos nuevos materiales se procesan según distintas rutas de fabricación que incluyen uno o dos procesos de compactación y sinterizados en distintas atmósferas, N_2-H_2 y endogás. Para ello, se han fabricado dos tipos de producto con cada material, probetas de tracción y cubos sincronizadores.

Los resultados comparan las propiedades de cada material en función de su ruta de fabricación, pero también se analizan las diferencias existentes entre los distintos productos procesados de manera conjunta, cuyas propiedades pueden variar debido a las características de cada uno de ellos, especialmente la geometría.

Tanto los procesos de sinterizado como los de prensado de cubos sincronizadores se llevaron a cabo en líneas de fabricación, utilizando las mismas máquinas, utillajes y elementos de control que para la producción en serie de dichos cubos sincronizadores. Por ello, además de los resultados comparativos referentes al producto (cubos o probetas), a lo largo del desarrollo de este trabajo se han obtenido también interesantes resultados acerca del proceso, es decir, como afecta el material y sus condiciones de procesado al propio proceso de fabricación, como puede ser la capacidad de densificación, el comportamiento de los utillajes o las presiones de compactación entre otros.

Abstract

Manufacture of parts for the automotive industry via powder metallurgy techniques have been developed rapidly during the twentieth century, due to its competitiveness from the economic point of view and as well since the quality of the powdermetallurgy products has reached and even sometimes exceeded, the properties obtained by traditional techniques. However, the continuous fluctuations in the prices of certain alloying elements, particularly nickel and molybdenum, have promoted the research to develop new materials with lower content of alloying elements or new alloy with greater stability in terms of cost.

Materials like Aсталoy CrM meant a revolution in powder metallurgy some years ago, once it includes in chemical composition chrome and molybdenum, but nickel or copper. However, the economic advantage due to chemical composition was reduced by the fact that the sintering furnaces require more sophisticated and more expensive sintering atmospheres. Compared to traditional endogas atmosphere and conveyor belt furnaces, Aсталoy CrM requires closed, robust and complex systems for controlling the quality of the atmosphere, generally consisting of different percentages of nitrogen and hydrogen. The complexity of the furnace, along with a greater initial investment in the acquisition of equipment, also implies a higher cost from operational and maintenance points of view. Moreover, traditional manufacturing processes such as machining, together with different heat treatments, have been in a continuous improvement process, becoming more and more competitive. This fact has forced the PM industry to find ways to optimize their processes to keep market presence.

This Thesis compares new materials with less amount of alloying elements, to more traditional ones, as Distaloy AE, or similar in nature, as Aсталoy CrM. These new materials have been processed by different manufacturing routes which include one or two compacting processes and sintering in different atmospheres, N₂-H₂ and endogas. For this purpose, two different products have been manufactured, tensile bars and synchronizing hubs. The results compare the properties of each material according to their routing, but also discuss the differences between the products, which exhibit different behavior, even being processed jointly.

Both sintering and pressing processes of synchronizing hubs were conducted in manufacturing lines, therefore, in addition to the comparative results concerning the product (hubs or bars), along the course of this investigations interesting results about the process were also obtained.

CAPÍTULO 1.

Motivación y Objetivos

CAPÍTULO 1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

Al industrializar materiales novedosos, se adquiere un conocimiento más profundo no sólo de los materiales, sino también de aquellos procesos por los que estos se fabrican.

La ejecución de esta Tesis se lleva a cabo en un entorno industrial real de fabricación de cubos sincronizadores para las cajas de cambio manuales y de doble embrague, y son estas condiciones de contorno las que definen los objetivos prácticos de este trabajo: la búsqueda de materiales que puedan satisfacer los requisitos exigidos a este tipo de piezas y el análisis del comportamiento de dichos materiales procesados según algunas de las rutas de fabricación más habituales.

Los materiales tradicionales utilizados en la fabricación de cubos sincronizadores contienen porcentajes importantes de elementos de aleación, especialmente níquel, cobre y molibdeno. El mercado de valores de estos aleantes, antaño muy estable en cuanto a su cotización, presenta hoy elevadas variaciones que provocan incrementos en los costes de fabricación de los productos, simplemente debido a la variación del precio de la materia prima. Además, alguno de estos materiales, como el níquel, presenta problemáticas ambientales añadidas debido a las dificultades para ser reciclado o a riesgos potenciales de toxicidad, esperándose un endurecimiento progresivo de la legislación ambiental, especialmente en el ámbito europeo.

Así mismo, en un entorno mundial en el que los recursos son cada vez más escasos, es necesario desarrollar nuevos materiales que, procesados correctamente, puedan cumplir los requerimientos exigidos a los productos, minimizando la cantidad de elementos de aleación contenidos en la materia prima.

A finales de los años 90 del siglo XX, Höganäs AB (Suecia) presentó el Astaloy CrM, como una innovadora opción frente a los materiales tradicionales. Frente al níquel y cobre como principales elementos de aleación, el CrM contaba con cromo y una reducida cantidad de molibdeno en su composición, y constituyó en sí mismo una revolución en el modo de entender la fabricación de piezas para automoción. Sin embargo, el hecho de que exigiera un sinterizado exclusivo en atmósferas de muy alta calidad, generalmente de N_2-H_2 , constituyó desde el principio el principal hándicap de este material. Las numerosas instalaciones existentes cuya atmósfera de sinterización se basaba en el endogás, la imposibilidad de utilizar éste en el sinterizado de materiales prealeados con cromo y el hecho de que el coste de las atmósferas N_2-H_2 resultara mucho más elevado que el de las de endogás, disminuyó el atractivo inicial del CrM para gran parte de la industria.

Capítulo 1. Motivación y objetivos.

En la actualidad, todas las tendencias en el desarrollo de materiales y procesos de fabricación de componentes basados en aceros pulvimetalúrgicos de baja aleación, van encaminados en dos direcciones: 1) utilización de materias primas más baratas (lo que implica una menor carga en elementos de aleación) y “ambientalmente amigables” y 2) procesos más baratos y robustos que aseguren la fabricación dentro de las necesidades mecánicas y dimensionales exigidas por los clientes.

En base a estos dos requerimientos, el **objetivo principal** de este trabajo es el desarrollo de vías de procesamiento alternativas y/o novedosas ajustadas a la utilización de nuevas composiciones, que aseguren con menor coste la obtención de prestaciones competitivas en la fabricación de cubos sincronizadores para cajas de cambios manuales y de doble embrague.

En esta Tesis se han considerado como referencia, los materiales habituales en la fabricación de estos componentes (fabricados por Höganäs AB, Suecia): la calidad de polvo aleado por difusión Distaloy AE (aleación con níquel, cobre, y molibdeno muy conocida en el sector pulvimetalúrgico desde los años 80, de gran robustez, fiabilidad y garante de altas prestaciones) y más recientemente la alternativa basada en cromo, el polvo totalmente prealeado Astaloy CrM (aleación más barata, de prestaciones similares pero más exigente en cuanto a sus condiciones de procesamiento). Para conseguir composiciones alternativas, se va a utilizar una nueva calidad de polvo (también fabricadas por Höganäs AB, Suecia): el prealeado Astaloy CrA (de menor contenido en cromo), que se modificará por mezcla con cobre y níquel con el objeto de propiciar un mayor abanico de prestaciones.

Como vías de procesamiento se proponen distintas alternativas, que se compararan con la ruta más tradicional de simple prensado-simple sinterizado, (1P1S). Se investigará la consecución de sistemas de alta densidad mediante doble prensado-doble sinterizado, 2P2S o alta temperatura de sinterización. Asimismo, considerando el nivel de cromo del polvo base seleccionado, además de la atmósfera de sinterización más convencional para materiales con Cr, N_2 -10H₂, se explorará la viabilidad del uso el endogás.

De manera más detallada, se pueden definir los siguientes objetivos parciales:

1. Análisis comparativo de la aptitud al procesamiento de nuevos materiales en las distintas etapas de la fabricación pulvimetalúrgica convencional.

La naturaleza de los materiales define su comportamiento no sólo en la decisiva fase de la sinterización, sino también en el resto de las operaciones realizadas durante el flujo de producción. En este punto, se pretende conocer

Capítulo 1. Motivación y objetivos.

la variación de los parámetros clave del proceso para cada uno de los materiales.

Así mismo, aunque el prensado determina de manera clave la existencia de defectos estructurales en el producto final, es el proceso de sinterizado el que proporciona las características definitivas al material. Estas propiedades condicionan el comportamiento de la pieza en función, y es en las micrografías y en las microestructuras donde se puede observar la calidad y el alcance de dicho proceso de sinterizado. Por ello, se incluirá el análisis de las microestructuras resultantes tras las diferentes condiciones de ensayo y el análisis fractográfico de las superficies de rotura de los cubos procesados según las distintas vías de fabricación.

2. Evaluación de propiedades dimensionales y mecánicas en función de la ruta de fabricación y de los parámetros de proceso.

Para ello se analizan dos tipos de productos, cubos sincronizadores y probetas de tracción, sinterizados de manera simultánea. Una vez definida la ruta de fabricación y la materia prima, existen parámetros de proceso cuya variación afecta significativamente al producto final. Uno de estos parámetros es la velocidad de enfriamiento (también denominada *potencia del termochoque* en los entornos industriales), parámetro clave en los procesos de “*sinter-hardening*” y del que dependen significativamente las propiedades finales del material. Evaluar la variación de dichas propiedades en función de las condiciones de la velocidad de enfriamiento para cubos sincronizadores de cajas de cambio, es otro de los objetivos adicionales de esta Tesis.

3. Evaluación de la influencia de las distintas rutas de procesado en el comportamiento posterior del producto.

La fabricación de piezas para la industria del automóvil no termina con los últimos procesos del flujo de producción, sino que es necesario conocer el comportamiento del producto final incluso una vez que este se considera producto acabado. Cada material puede responder de una manera distinta a las condiciones de almacenamiento y transporte, no sólo debido a su composición química, sino también en función de la ruta de fabricación. Es por eso que resulta importante definir las condiciones óptimas para su almacenamiento, transporte y/o manipulación, y eliminar riesgos que impliquen una pérdida de las propiedades del producto desde el final de su fabricación hasta su puesta en servicio.

Con el fin de conseguir todos estos objetivos, los ensayos se llevaron a cabo según el diagrama de proceso descrito detalladamente en el Capítulo 3. Materiales y métodos. Métodos. Descripción general del proceso experimental.

Capítulo 1. Motivación y objetivos.

CAPÍTULO 2.

Antecedentes

2.1	Evolución de los aceros sinterizados de baja aleación.	15
2.2	El proceso pulvimetalúrgico y la industria automovilística.	18
2.3	Sistemas de alta densidad. Procesado por doble compactación de cubos sincronizadores.	26
2.4	Influencia y descripción de las atmósferas de sinterización	40
	Bibliografía	47

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1 Evolución de los aceros sinterizados de baja aleación.

La aparición en la industria de componentes producidos por técnicas pulvimetalúrgicas (PM) se remonta a finales del siglo XIX. La Tabla 2. 1 muestra de modo resumido los hitos más significativos en el desarrollo histórico de esta tecnología.

Fecha	Descripción	Localización
3000 AC	"Hierro esponja" para la fabricación de herramientas	Egipto, Africa, India
1781	Aleación platino-arsénico	Francia, Alemania
1790	Producción comercial aleación platino-arsénico	Francia
1822	Fabricación de polvos de platino.	Francia
1826	Proceso comercial de sinterizado a alta temperatura de compactos de platino en polvo.	Rusia
1829	Método Wollaston para la producción de compactos de platino a partir de esponja de platino (base de la pulvimetalurgia tradicional)	Inglaterra
1830	Sinterización de compactos de diversos metales.	Europa
1870	Patente de materiales para cojinetes fabricados a partir de polvos metálicos (precursores de los cojinetes autolubricados)	Estados Unidos
1878-1900	Filamentos incandescentes para lámparas.	Estados Unidos
1915-1930	Carburos cementados.	Alemania
Inicios 1900	Producción de filtros metálicos.	Estados Unidos
1920s	Cojinetes autolubricados (uso comercial)	Estados Unidos
1940s	Desarrollo de la tecnología del polvo de hierro y primeros componentes de hierro/acero sinterizados.	Europa
1950s 1960s	Desarrollo de procesos de forja de materiales pulvimetalúrgicos. Fabricación serie de productos estructurales.	Estados Unidos
1970s	HIP, aceros pulvimetalúrgicos para herramientas y aleaciones superplásticas.	Estados Unidos
1980s	Desarrollo de la solidificación rápida. PIM/MIM.	Estados Unidos
1990s	Procesos pulvimetalúrgicos aplicados a compuestos intermetálicos, composites de matriz metálica, "spray forming", polvos nanométricos y compactación en caliente.	Estados Unidos, Inglaterra

Tabla 2. 1. Hitos históricos más significativos en el desarrollo de la pulvimetalurgia [1].

Capítulo 2. Antecedentes.

Los primeros aceros sinterizados aparecen a finales de los años 30 del siglo XX [2], pero es a lo largo de los años 40 cuando se produce su crecimiento y expansión. La composición de los primeros aceros pulvimetalúrgicos se basaba en el sistema Fe-Cu. Las ventajas del cobre como elemento de aleación (formación de fase líquida, poca afinidad por el oxígeno) no compensaron sin embargo los inconvenientes debidos al hecho de que la formación de fase líquida deviene en porosidad secundaria y el control dimensional de los materiales con cobre resulta poco robusto. Posteriormente, se introdujo como elemento de aleación el níquel [3] que, además de mejorar las propiedades mecánicas del material, compensa en parte el hinchamiento del cobre debido al efecto de contracción producido por dicho elemento de aleación.

Sin embargo, fueron los aceros con níquel, cobre y molibdeno los responsables del extraordinario crecimiento de la fabricación por procesos pulvimetalúrgicos en el último cuarto de dicho siglo. La necesidad de materiales con mejores propiedades mecánicas y más robustos desde el punto de vista dimensional fue el motor que impulsó el desarrollo de estos materiales. En los años 70, comienzan a producirse polvos con níquel, cobre y molibdeno aleados por difusión sobre polvo base de hierro atomizado por agua [4, 5]. Sin embargo, la clasificación del níquel como sustancia peligrosa [6, 7] y su posterior control a través de organismos de alcance europeo [8] han hecho que la industria haya potenciado durante los últimos años el desarrollo de materiales libres o con contenidos reducidos de este elemento. Además del factor ambiental, la gran variación del precio de este metal, que alcanzó en el año 2007 un pico histórico como puede observarse en la Figura 2. 1, ha favorecido también dichas investigaciones.

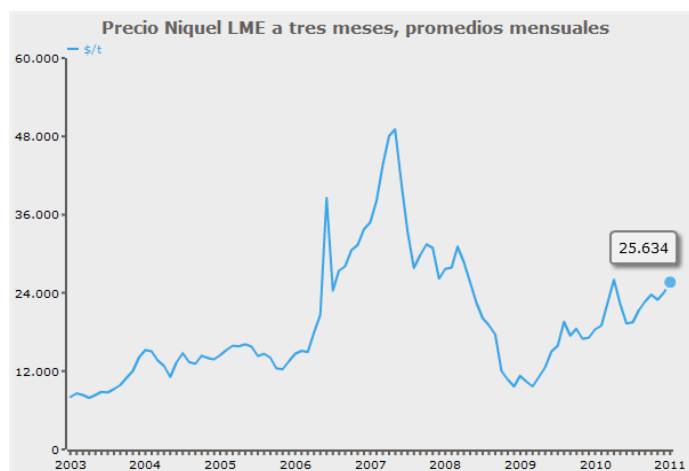


Figura 2. 1. Evolución del precio del níquel [9].

Capítulo 2. Antecedentes.

Aún en la actualidad existen numerosos estudios destinados a obtener materiales con las propiedades mecánicas requeridas, minimizando el contenido de níquel [10-12]. Por otra parte, el desarrollo de los aceros al molibdeno puede considerarse como una evolución natural de las investigaciones destinadas a la obtención de materiales con buenas propiedades mecánicas y libres de níquel [13, 14]. Dichas investigaciones se llevaron a cabo con polvos aleados por difusión a lo largo de los años 80 y prealeados en los 90 [15, 16]. La combinación molidbeno-cromo es ampliamente conocida en la metalurgia tradicional del acero, aunque en el caso de la pulvimetalurgia, la afinidad del cromo por el oxígeno hace que el desarrollo de este tipo de materiales haya quedado supeditado al desarrollo de las atmósferas necesarias para evitar la oxidación durante la sinterización. Una vez controlado el grado de humedad en la zona de sinterizado, y equipados los hornos con todos los dispositivos necesarios para asegurar la robustez de las condiciones de la atmósfera durante todo el proceso de sinterizado, los resultados de los primeros estudios realizados durante los años 60 y 80 [17, 18] pudieron aplicarse al entorno industrial de fabricación [19].

En 1998 Höganäs AB (Suecia) lanza un nuevo material, el Astaloy CrM, cuya composición incluye cromo y molibdeno, ambos prealeados, pero no níquel o cobre, suministrando así a la industria una excelente solución práctica tanto desde el punto de vista económico, como desde el ambiental. A partir de este momento, los estudios y análisis para caracterizar minuciosamente las propiedades del material en función del proceso de fabricación se multiplican hasta la actualidad [18, 20].

Por otra parte, el desarrollo de polvo con adiciones de manganeso y de manganeso-cromo se ha llevado a cabo paralelamente al de los aceros con cromo. A pesar de que el manganeso puede presentar inconvenientes durante el sinterizado, no sólo por su gran afinidad por el oxígeno, sino también por el efecto que los procesos de sublimación pueden ejercer sobre los materiales refractarios de los hornos [21, 22], actualmente los estudios y avances en el desarrollo de materiales con manganeso continúan [23-25].

Durante la primera década del siglo XXI, Höganäs AB (Suecia) continúa con las investigaciones destinadas al desarrollo de materiales con contenidos aún más bajos en elementos de aleación, cuyos resultados culminan con el lanzamiento de dos nuevos materiales: el Distaloy AQ en el año 2010, y el Astaloy CrA en el 2011. Si bien ambos materiales poseen un bajo contenido en elementos de aleación (Distaloy AQ: Fe-0,5Ni-0,5Mo; Astaloy CrA; Fe-1,8Cr), el primero nace como un material destinado a ser procesado con tratamientos de endurecimiento tras el sinterizado [26, 27], aprovechando su condición de material fácilmente mecanizable antes de dichos tratamientos. Por otra parte, el CrA aparece como una solución para la obtención de productos tras procesos "*sinter-hardening*" con una alta estabilidad tanto

Capítulo 2. Antecedentes.

desde el punto de vista de las propiedades del material como desde el económico, al no encontrarse en su composición elementos como el níquel, el cobre o el molibdeno [28]. Este material, que inicialmente estaba destinado a productos de calidades intermedias, ha demostrado que puede alcanzar propiedades similares a las de algunos materiales considerados “*high performance*” en función de las condiciones de procesado [29, 30].

En términos generales, puede decirse que en la actualidad, las investigaciones se centran en la obtención de materiales aún con menor cantidad de elementos de aleación [10], que puedan satisfacer las necesidades de la industria minimizando tanto el impacto sobre el ambiente como las variaciones de costes debidos a las materias primas. Estos estudios se desarrollan en varias líneas de trabajo: se analizan materiales completamente libres de níquel y se comparan estos con otros que sí lo contienen [20, 21, 31], a la vez que se desarrollan nuevos productos con contenidos reducidos del mismo [28, 32, 33] o se intenta minimizar su contenido en materiales ya existentes [10].

2.2 El proceso pulvimetalúrgico y la industria automovilística.

Esta tesis se encuadra dentro las actividades de desarrollo de materiales y de procesos para la producción en serie de cubos sincronizadores, piezas de automoción destinadas tanto a cajas de cambios manuales, como a cajas manuales automatizadas o de doble embrague (“*dual clutch*”) [34]. Es por esto que, dentro de la extensa aplicación de la pulvimetalurgia, relacionar la evolución de esta con la de la industria automovilística ofrece una visión de conjunto de los dos entornos productivos que resalta las ventajas de la evolución simultánea de ambos sectores.

La industria pulvimetalúrgica y la automovilística se fueron desarrollando de modo paralelo, hasta conseguir que el estado del arte de la primera resultara atractiva y, especialmente, competitiva para la segunda. La evolución de los materiales sinterizados presenta un salto cuantitativo importante en el momento en el que estos dejan de utilizarse sólo como vía de fabricación factible para aquellos materiales de difícil procesamiento [35], para convertirse en uno de los procesos habituales de producción de piezas para automoción. En la década de los años 40 del siglo XX, comienzan a utilizarse mezclas con polvos base Fe-Cu que aún en la actualidad continúan siendo la materia prima de gran cantidad de productos para la industria automovilística y a partir de este punto, ambos campos industriales crecerán de forma paralela y relacionada [36].

Las primeras piezas destinadas a esta industria se fabricaron al final de la década de los años 30 del siglo XX. En 1937, General Motors ensambló por primera vez un engranaje para una bomba de aceite [37]. Los años previos a

Capítulo 2. Antecedentes.

la Segunda Guerra Mundial, propiciaron el desarrollo de la pulvimetalurgia base hierro debido a la escasez general de materias primas. A lo largo de los años 40, comenzaron a producirse guías y pistones de amortiguador cuyo crecimiento pudo llevarse a cabo gracias al desarrollo de los aceros Fe-Cu-C. Unos años después, en la década de los 50 aparecieron los primeros cubos sincronizadores [4] fabricados también con este material y posteriormente tratados térmicamente para conseguir las especificaciones necesarias para la función, especialmente en lo relativo a la dureza. Esta vía de fabricación de piezas para la industria en general y para automoción en particular, sigue vigente en la actualidad, siendo en los países orientales, como Japón, en los que más se ha consolidado, aumentando por ello la demanda de polvos Fe-Cu [38]. Europa y Estados Unidos han apostado además por el desarrollo de otras tecnologías que ofrecen la posibilidad de obtener piezas con las características del material requeridas para la función sin tener que llevar a cabo tratamientos térmicos posteriores al sinterizado [39]. La aparición de los aceros aleados por difusión con cobre, níquel y molibdeno en la década de los 70 [4], significó un incremento en las fabricaciones de cubos sincronizadores, esta vez por proceso “*sinter-hardening*”, a través del cual el producto fabricado obtiene las propiedades definitivas desde el punto de vista del material con un solo tratamiento térmico, el sinterizado, que incluye un temple como etapa final de proceso.

Sin embargo, la exigencia en las propiedades mecánicas del producto y los escasos límites en las tolerancias dimensionales, impedían hasta entonces la producción masiva de este tipo de piezas, ya que los procesos de fabricación no eran lo suficientemente robustos como para resultar competitivos frente a otras rutas de fabricación consolidadas durante años. Además, la industria automovilística siempre presenta una gran inercia al cambio de aquellos productos consolidados que han demostrado su buen comportamiento en función. Los primeros productos sinterizados se fabricaron a partir de planos diseñados para productos 100% mecanizados [40] y tras las primeras pruebas en función, los fabricantes comenzaron a darse cuenta del potencial de esta nueva tecnología: frente a las primeras reservas a utilizar este tipo de material, se observó que en muchas ocasiones los resultados no sólo eran equiparables a los de piezas mecanizadas, sino que en algunos aspectos, eran mejores [41]. El confort en la función (“*shiftability*”, o facilidad para llevar a cabo el cambio de velocidad), el buen comportamiento a fatiga y el menor peso de las piezas sinterizadas, junto con un precio competitivo, fueron los factores determinantes para que el producto sinterizado adquiriera cada vez una mayor cuota de mercado [42, 43].

A medida que los departamentos de ingeniería y diseño fueron conociendo la vía de fabricación pulvimetalúrgica, descubrieron también las ventajas de la misma para realizar geometrías complejas que por otras rutas de procesado o bien resultaban prácticamente imposibles en cuanto a su fabricación, o bien conllevaban un enorme coste. Igualmente, las modificaciones geométricas se

Capítulo 2. Antecedentes.

pueden llevar a cabo sin tener que desechar por ello todos los elementos de los utillajes, utillajes que suelen tener un coste también menor que el de otros procesos de fabricación [44].

La utilización de piezas pulvimetalúrgicas en vehículos aumenta a medida que productos anteriormente fabricados con otras tecnologías comienzan a ser producidos por procesos PM, pasando de ser nula a alcanzar más de 18,5 kg en modelos europeos, y más de 50 kg en algunos modelos americanos [39, 45], debido esto último a la amplia utilización de las cajas de cambios automáticas en el continente americano, y al hecho de que los engranajes planetarios que mayoritariamente ensamblan estas cajas, sean piezas de mayor peso que los cubos sincronizadores.

En 1998, se estimaba que el 5% de componentes de transmisiones eran producidos por técnicas pulvimetalúrgicas [46]. En la actualidad, puede decirse que la mayor parte de los cubos sincronizadores son sinterizados [47] siendo común la utilización de estos para todos los grandes fabricantes de vehículos. A pesar de que inicialmente el cubo sincronizador sinterizado se utilizaba sólo en cajas de cambios para modelos de bajo par (en el entorno de los 100 Nm), hoy en día se ensambla también en modelos de alta gama o incluso vehículos todoterreno de hasta 400 Nm de par motor [48]. Las investigaciones se centran en mejorar las prestaciones de los cubos para que puedan alcanzar rangos mayores de par, pero también en el desarrollo de otras piezas implicadas en el cambio de marchas, como engranajes, piñones de velocidad o manguitos deslizantes [49, 50], que actualmente se fabrican por procesos de mecanizado [51].

En el año 2010, con los primeros engranajes probados en una transmisión, sustituyendo con éxito a piezas mecanizadas [41], se demostró el extraordinario campo de aplicación que aún hoy tiene la tecnología pulvimetalúrgica para la industria del automóvil. Además, la posibilidad de realizar densificaciones localizadas en aquellas zonas de las piezas donde se requiera para mejorar las prestaciones mecánicas [52, 53], abre nuevas puertas al desarrollo de productos hasta ahora fabricados con otro tipo de tecnologías.

Por todo lo expuesto hasta ahora, hoy en día la fabricación por técnicas pulvimetalúrgicas de piezas para la industria del automóvil ha demostrado ser, para un amplio abanico de productos, un proceso robusto, capaz y más económico que otras vías de fabricación. Sin embargo, es necesario conocer la naturaleza del proceso para poder evaluar el producto desde todos los puntos de vista significativos para la función que va a desarrollar. Así, los productos tradicionales, suelen ser mecanizados en húmedo con mezclas de taladrina que les confieren cierta protección a la corrosión, en el caso de suministrarse tras dichos mecanizados. Adicionalmente, pueden ser sometidos a procesos de limpieza e impregnación con aceites específicos.

Capítulo 2. Antecedentes.

Igualmente, los procesos de fabricación de piezas en serie por tecnología pulvimetalúrgica pueden incluir también tratamientos para proteger las superficies de las piezas contra la oxidación. Estos tratamientos suelen realizarse en los pasos finales de los flujos de fabricación, una vez que el resto de los procesos térmicos o de acabado superficial se han llevado a cabo. El hecho de que la superficie de las piezas presente porosidad abierta, resulta una ventaja adicional en este tipo de operaciones, ya que el agente protector, normalmente de naturaleza aceitosa, queda embebido en los poros creando una capa firmemente adherida a la superficie de la pieza.

Sin embargo, con el fin de evitar mezclas no deseadas entre los aceites de corte o de protección y los utilizados en la propia caja de cambios, los fabricantes exigen cada vez más frecuentemente que el producto se suministre completamente limpio de restos de cualquier aceite o lubricante [54-56]. De nuevo la tecnología pulvimetalúrgica presenta una ventaja sobre los métodos de fabricación más tradicionales, ya que en este caso, las piezas pueden suministrarse “as sintered”, es decir, tal cual salen del horno de sinterizado, completamente limpias y secas, evitando así procesos posteriores de limpieza y secado. En este caso, es especialmente relevante que el proceso de sinterizado asegure un correcto quemado de los agentes lubricantes empleados para poder conformar el polvo metálico conservando la integridad de los utillajes (ceras), de modo que se evite la aparición de cenizas y restos de inquemados sobre las superficies de los productos.

Además, en este caso es necesario tener en cuenta que las piezas sinterizadas, debido a su porosidad, tienen una superficie específica muy superior a la misma pieza fabricada con material 100% denso, presentado así una mayor exposición a los elementos que puedan iniciar procesos de oxidación o corrosión.

Como se ha demostrado [57, 58], determinados componentes de las mezclas de polvo pueden aumentar la sensibilidad a la oxidación de los materiales sinterizados. Un ejemplo de este fenómeno lo constituye el sulfuro de manganeso, MnS, utilizado como aditivo para mejorar la eficiencia de los mecanizados pero que, a su vez, acelera el proceso de aparición y evolución de los fenómenos de oxidación y corrosión [59].

Sin embargo, no sólo los aditivos influyen en la resistencia de los materiales frente a la oxidación, sino que la propia composición del polvo y sus aleantes caracterizan el comportamiento final del material sinterizado de forma decisiva, al igual que sucede en los aceros convencionales [60].

El cubo sincronizador y la caja de cambios.

El cubo sincronizador es, en la actualidad, una de las piezas cuya fabricación por tecnologías pulvimetalúrgicas resulta especialmente competitiva. Sin embargo, uno de los pilares básicos de la industria en general y de la del automóvil en particular, es mantenerse permanentemente en un proceso de mejora continua que alcanza desde la optimización de los materiales hasta el aumento de la capacidad de los procesos de fabricación. Este hecho, permite mantener la competitividad del cubo sincronizador sinterizado frente a otras posibles vías de producción, ya existentes o en vías de desarrollo, especialmente los procesos de mecanizado [61] y rolado [51, 62].

El actual bloque motor (motor + caja de cambios) presenta unas prestaciones en absoluto comparables con las existentes hace apenas 50 años. De las cajas no sincronizadas aún utilizadas en algunos vehículos industriales o agrícolas, se ha pasado a cajas manuales sincronizadas, cajas automáticas y cajas de doble embrague, siendo estas últimas las más novedosas en los últimos años [63, 64]. El cubo sincronizador forma parte de un paquete de sincronización compuesto, además de por el propio cubo, por otros elementos (fiadores, anillos de fricción, manguito deslizante, discos de embrague o “clutches”) cuyo despiece puede verse en la Figura 2. 2.

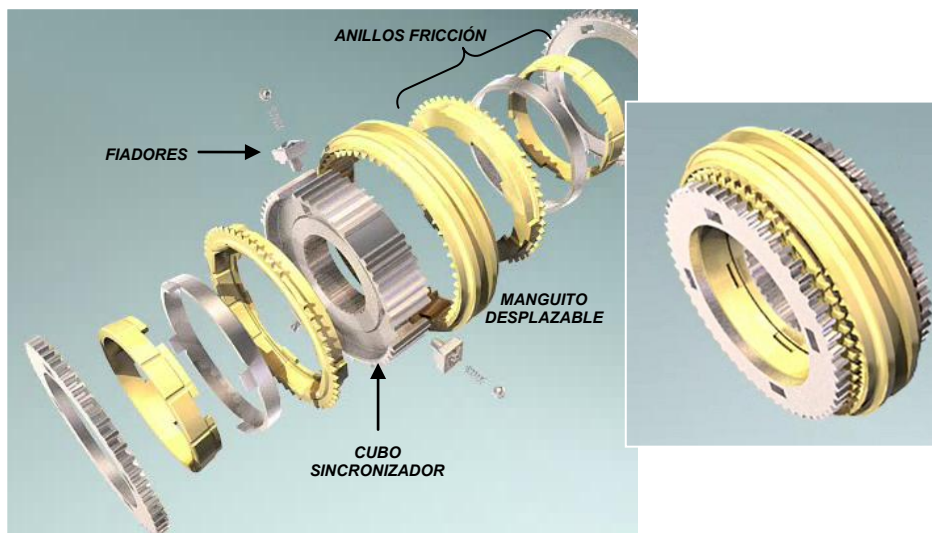


Figura 2. 2. Paquete sincronizador [65].

Los conjuntos sincronizadores se montan en cajas de cambios manuales o de doble embrague. La Figura 2. 3 representa una caja manual compuesta por cuatro paquetes de sincronización.

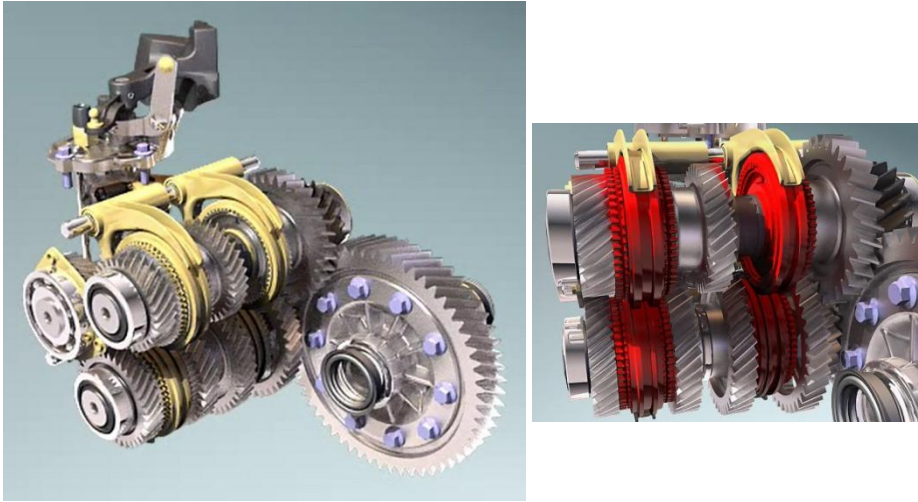


Figura 2. 3. Caja de cambios y conjuntos sincronizadores [65].

La pieza utilizada para la realización de los ensayos llevados a cabo en esta tesis, corresponde a un cubo sincronizador de $3^a/4^a$ velocidad. La elección de esta referencia se debe al hecho de que esta posición corresponde a sollicitaciones funcionales intermedias en la caja de cambios. Las piezas ensambladas en velocidades bajas, como $1^a/2^a$ velocidad, están sometidas a requerimientos de par motor más elevado, mientras que en las correspondientes a velocidades altas ($5^a/6^a$ velocidad) los requisitos están relacionados con las altas velocidades de régimen de funcionamiento (rpm). La posición $3^a/4^a$ velocidad presenta un equilibrio en las sollicitaciones mecánicas, al soportar un par motor menor que en las posiciones más bajas y menores velocidades que en las más altas. Su funcionamiento dentro de la caja de cambios es similar al que se describe en la Figura 2. 4.

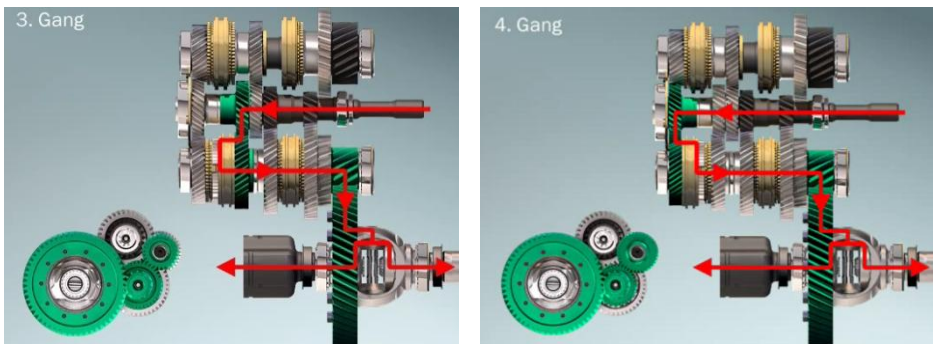


Figura 2. 4. Cubo sincronizador $3^a/4^a$ velocidad [65].

Capítulo 2. Antecedentes.

El cubo sincronizador no es una pieza definida como de seguridad dentro de los estándares de clasificación de la industria automovilística [66]. Sin embargo, el hecho de recibir y transmitir la potencia del motor, facilitando el cambio de velocidad [65], hace que tenga una extraordinaria importancia dentro de la caja de cambios y se clasifique como una pieza relevante desde el punto de vista de la función [67]. Calado sobre el eje por el dentado interior, sobre su dentado exterior desliza el manguito que permitirá finalmente engranar los piñones de velocidad. Está diseñado para que su geometría permita alojar a los anillos de fricción, de manera que el cambio de marchas se lleve a cabo de forma sincronizada, evitando así movimientos bruscos y forzados, que se traducirían desde el punto de vista mecánico en golpeteos entre las diferentes piezas implicadas en la función, y desde el punto de vista de la conducción, en una falta de confort o dificultad en el proceso de cambio de velocidad.

Aunque el proceso del cambio de velocidad puede dividirse en varias fases [68], de modo resumido las principales son las siguientes:

Presincronización: durante esta fase el manguito y el fiador comienzan a desplazarse hacia la posición de la velocidad a engranar, aunque el esfuerzo axial no es aún suficientemente importante como para comenzar la compresión del muelle del fiador, que sigue alojado en la zona central del manguito sincronizador, de esta forma el fiador comienza a empujar el anillo. Las superficies de fricción de los anillos sincronizadores entran en contacto.

Sincronización principal: se produce como consecuencia del empuje axial entre manguito y anillo a través de las geometrías en los dentados de ambas piezas. El fiador se desplaza de su alojamiento en el manguito. Al terminar esta fase, el proceso de sincronización ha concluido.

Fase de alineamiento angular: en su movimiento hacia el piñón de velocidad, el manguito fuerza la rotación del anillo alineándose ambos dentados.

Engrane: en esta fase se inicia el engranaje del manguito con el cuerpo de embrague del piñón de velocidad. Al final de esta fase, el manguito se encuentra ya totalmente engranado con el piñón y el cambio de velocidad puede darse por finalizado.

En la Figura 2. 5, se muestran de forma gráfica estas diferentes etapas del proceso de cambio de velocidad.

Capítulo 2. Antecedentes.

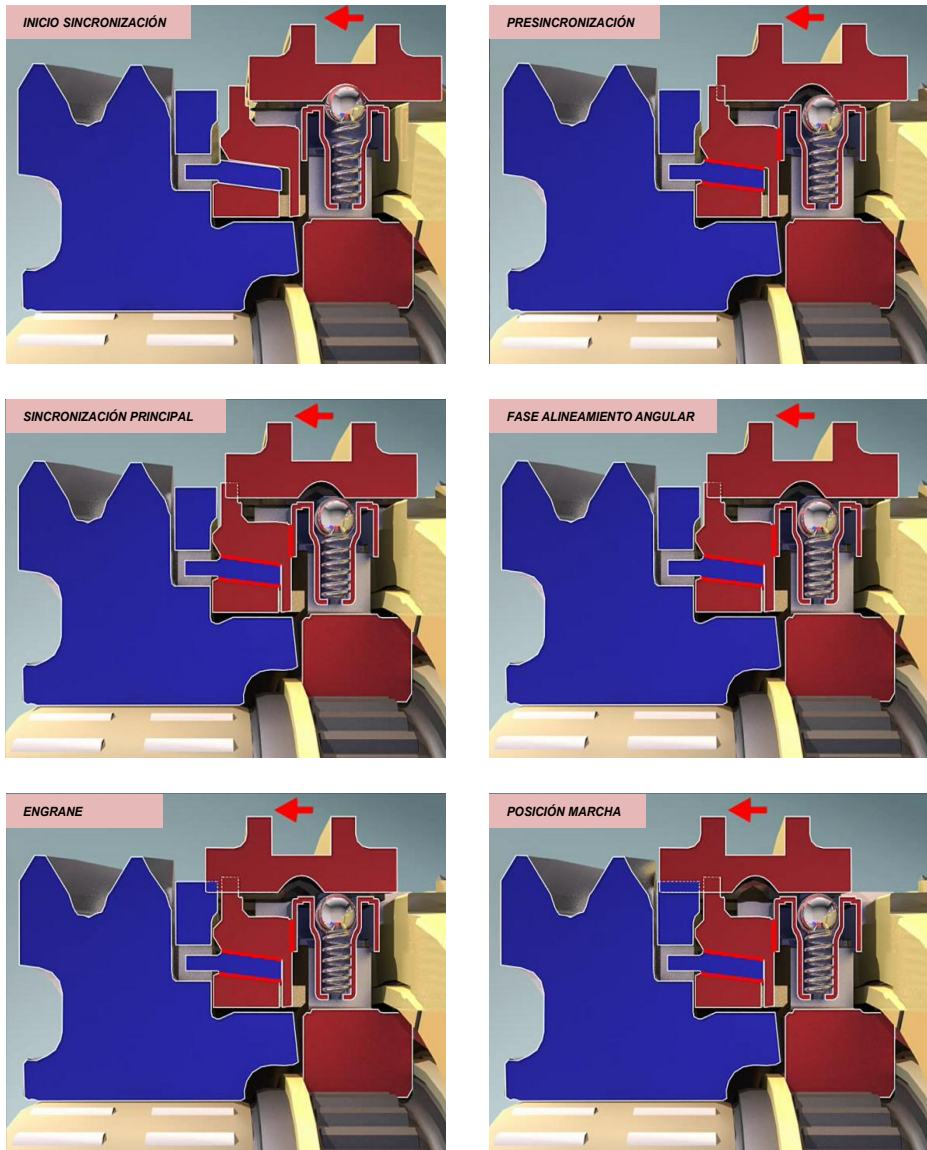


Figura 2. 5. Fases del proceso de sincronización [65].

Las tendencias actuales en el diseño y desarrollo de cubos sincronizadores se dirigen a la consecución de piezas con geometrías más complejas pero a su vez más ligeras, con menores tolerancias y con mejores propiedades en función [28, 69].

2.3 **Sistemas de alta densidad. Procesado por doble compactación de cubos sincronizadores.**

En la industria del automóvil la presión sobre el coste es continua, exigiendo así que tanto los productos como los procesos de fabricación estén sometidos a un continuo análisis cuyo objetivo es el de conseguir satisfacer los requisitos de la función al mínimo coste posible. Así, existen aplicaciones para las que la ruta de fabricación que incluye un único prensado y un único sinterizado genera un producto con la calidad suficiente para cumplir los requerimientos definidos en el diseño, resultando de esta manera la vía de fabricación más eficiente. Sin embargo, en otras ocasiones las características a alcanzar hacen que sea necesario que el material presente unas propiedades físicas y mecánicas mejoradas, dependiendo estas en gran medida de la densidad del material.

Existen numerosos procesos destinados a conseguir densidades más altas en los productos pulvimetalúrgicos, bien en todo el volumen de la pieza o bien de forma localizada, sólo en aquellas zonas en las que la función exige una densificación mayor [70]. Estas densificaciones se pueden obtener actuando sobre distintas etapas del proceso a través de operaciones que pueden combinarse entre sí a lo largo del flujo de fabricación:

Compactación:

- Lubricación matriz.
- Compactación a altas presiones (1000 MPa).
- “*Warm compaction*” o compactación de polvos precalentados.
- “*Warm die compaction*” o compactación en matriz precalentada.
- HVC o compactación por hondas de impacto.

Sinterización:

- Sinterización en estado sólido: alta temperatura o baja temperatura.
- Sinterización con fase líquida.
- Sinterización en fase ferrítica (con P ó >3%Mo).

Operaciones post-sinterizado:

- “*Powder Forging*” o forja de polvos.
- “*Shot peening*”.
- Densificación superficial por deformación en frío (“*cold rolling*” [51], DensiForm®[52]).
- Mecanizados en pieza final.

Una de las vías tradicionalmente más utilizadas en pulvimetalurgia para obtener altas densidades, es el proceso denominado doble prensado-doble

Capítulo 2. Antecedentes.

sinterizado (2P2S), en el que se llevan a cabo dos procesos de prensado y dos de sinterizado (Figura 2. 6).

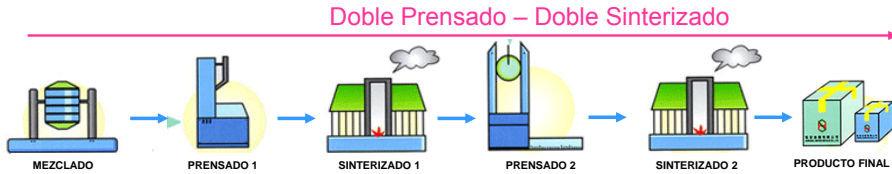


Figura 2. 6. Proceso de fabricación doble compactación-doble sinterización.

En este caso, los siguientes parámetros pueden considerarse clave para controlar el proceso:

1. Temperatura del primer sinterizado, que influye decisivamente en los posteriores pasos de proceso. Así, cuando esta temperatura es demasiado alta, la difusión de carbono limita la densificación a obtener en el siguiente prensado, al endurecer demasiado al material [71].
2. A su vez, la temperatura del primer sinterizado viene condicionada por la composición y naturaleza del material, ya que en función de la cantidad de aleantes y de su distribución (prealeado, aleado por difusión, mezclado), deberán definirse las condiciones adecuadas para evitar procesos de austenización, difusión de carbono e inicio de la sinterización.
3. La relación de densidades entre el primer y el segundo prensado, que debe fijarse en las fases iniciales de proyecto o de prototipos, ya que manteniendo constantes el resto de los parámetros del proceso, incluido utillaje, si esta relación de densificación cambia, las dimensiones del producto final también lo harán. En la Figura 2. 7 puede encontrarse un ejemplo de la evolución de la densidad en función de las presiones de los dos procesos de prensado.

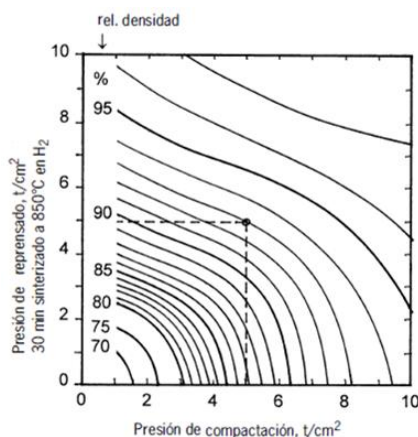


Figura 2. 7. Influencia de la presión de prensado y reprensado en la densidad relativa del compacto [72].

Capítulo 2. Antecedentes.

Además, la atmósfera de sinterizado define las características físicas y dimensionales del producto fabricado, con lo cual la composición de la misma y sus condiciones definirán igualmente el resultado final, tanto dimensional como físico de los productos fabricados (manteniendo constantes utillajes y materia prima).

En la sinterización a alta temperatura, los cuellos de sinterización aumentan, mientras que la porosidad se redondea y disminuye, aumentando por ello la densidad de los productos sinterizados [73]. Estos fenómenos traen como consecuencia una mejora sustancial de las propiedades mecánicas.

En el caso de materiales con elementos de aleación con gran afinidad por el oxígeno, a altas temperaturas se producen fenómenos de desoxidación que no ocurren a temperaturas más bajas [17, 74], fenómenos que contribuyen igualmente a la optimización de dichas propiedades mecánicas, si bien este aumento no es homogéneo para todos los aceros pulvimetalúrgicos. Así, en los aceros prealeados con cromo y molibdeno es inferior a la presentada por aquellos aceros que contienen níquel aleado por difusión [73, 75, 76].

Por otro lado, la sinterización de mezclas de polvo de Fe-Cu, y su densificación debido a la creación de una fase líquida, ha sido estudiada desde prácticamente el inicio de las producciones en serie de materiales pulvimetalúrgicos [77-81]. La variación dimensional debida al cobre se traduce en un aumento de volumen y en ocasiones en inestabilidad dimensional. Así mismo, la porosidad secundaria que aparece tras la fusión del cobre puede afectar a las propiedades mecánicas, especialmente a fatiga. Sin embargo, definiendo el proceso por el cual el cobre se añade a la mezcla y la granulometría del mismo, se consigue tanto suavizar el cambio dimensional como reducir la porosidad secundaria.

Los procesos de prensado que conforman la ruta de fabricación por proceso de doble prensado-doble sinterizado, y los aspectos más relevantes de cada una de estas etapas, se describen a continuación.

Primer prensado

El proceso del prensado es el primer paso de la ruta de procesado para obtener un producto final. De la calidad del mismo, dependerán las propiedades de la pieza final, de ahí que dicho proceso haya sido ampliamente estudiado y modelizado [82-84].

En general, para la fabricación de cubos sincronizadores suele realizarse un prensado uniaxial en frío (aunque el compactado de polvos precalentados o “*warm compaction*” también es una práctica común para este tipo de componentes). Si el prensado fuera únicamente de simple efecto, los

Capítulo 2. Antecedentes.

gradientes de densidad serían muy significativos a lo largo del perfil de la pieza, algo que impediría conseguir un producto homogéneo tanto desde el punto de vista dimensional como desde el punto de vista del material [79]. Para evitar esta situación, el prensado de doble efecto se logra a través del movimiento descendente de la matriz.

El proceso de prensado puede dividirse, de modo general, en cuatro etapas [85] que definen los distintos estadios que máquina, utillaje y polvo deben recorrer para obtener una pieza prensada (*pieza verde*) con las dimensiones correctas y sin defectos de prensado. En la Figura 2. 8, se muestran estas fases para la geometría de un cubo sincronizador. Puede observarse cómo la matriz, al realizar un movimiento de bajada durante el proceso de compactación, simula el prensado de doble efecto.

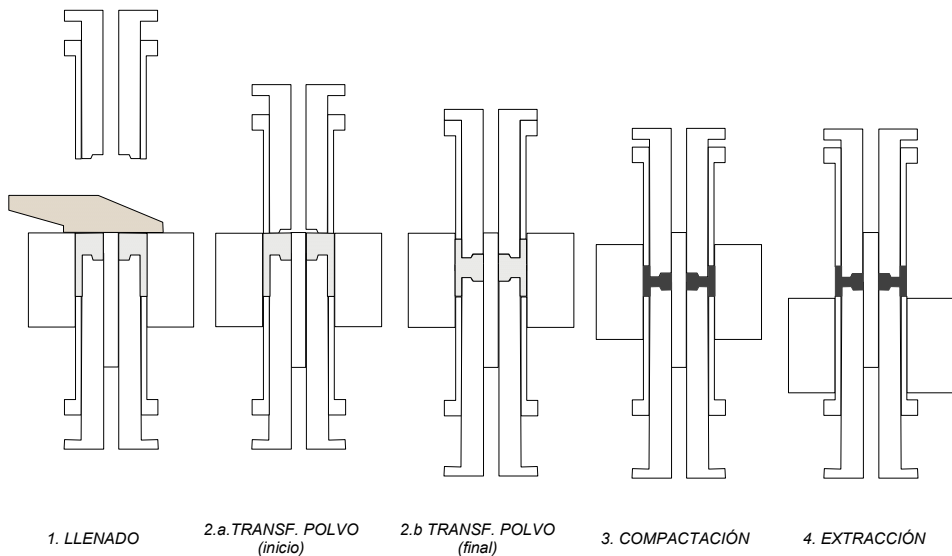


Figura 2. 8. Fases del proceso de prensado para el cubo sincronizador

Llenado: es el proceso por el cual el volumen conformado por los utillajes (matriz y punzones) se llena con polvo, generalmente a través de un sistema alimentador o zapata de llenado. Antes de esta fase, la prensa ha llevado a cabo varios movimientos “en vacío”, es decir, sin polvo, destinados a posicionar los utillajes correctamente para recibir a la zapata de llenado tras haber realizado previamente los movimientos de extracción del compacto en verde. El llenado se puede clasificar, de modo general, en llenado por gravedad y llenado por succión (en la Figura 2. 8, el llenado se lleva a cabo por gravedad).

Las posiciones de llenado de los utillajes se definen a partir de la geometría del producto a fabricar y de la materia prima a utilizar. En el caso de esta

Capítulo 2. Antecedentes.

última, existe un parámetro clave de proceso: el factor de llenado, la relación entre la densidad objetivo de la pieza prensada, y la densidad aparente del polvo previo a la compactación.

$$\text{Ecuación 2. 1} \quad \text{Factor de llenado (FP)} = \frac{\rho \text{ compacto verde}}{\rho \text{ aparente mezcla de polvo}}$$

El factor de llenado depende, entre otros parámetros, de la composición del polvo base y de la de la mezcla, que definirán su fluencia y densidad aparente; pero también depende de la compresibilidad tanto del polvo, definida por su naturaleza y composición (prealeado, aleado por difusión, mezclado), como de la mezcla. El contenido de lubricantes (ceras), como se ha demostrado, [86], influye poderosamente en la presión de compactación y en la densidad del compacto en verde (Figura 2. 9).

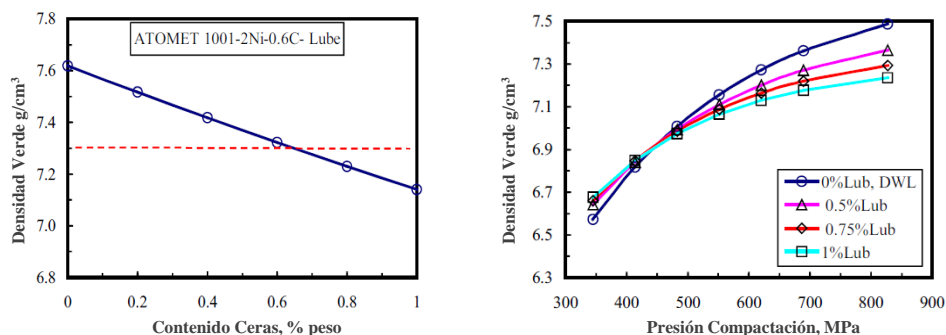


Figura 2. 9. Efecto de contenido de ceras en las curvas de compresibilidad para una misma mezcla (derecha) y sobre la densidad en verde máxima alcanzable para una misma presión de compactación (izquierda) [86].

El factor de llenado sólo puede considerarse fijo para una mezcla dada. Cualquier variación en la misma, hace que sea necesario recalcularlo de nuevo. Partiendo de estos conceptos como base teórica, es necesario además tener en cuenta también las geometrías del producto a prensar, ya que estas pueden variar significativamente las posiciones teóricas de los utillajes.

Además, existen otros factores clave para el proceso de llenado, como es la velocidad de la zapata de llenado o alimentación [87]. En función de la velocidad de la misma, el llenado del volumen creado por los utillajes inferiores varía completamente, y con ello las propiedades del compacto en verde, especialmente en la densidad en las distintas zonas de la pieza.

Transferencia de polvo: una vez que el llenado ha terminado, los volúmenes formados por el utillaje de prensado en posición de llenado están por tanto llenos de polvo y la zapata de alimentación se ha retirado,

Capítulo 2. Antecedentes.

comienza una serie de movimientos del utillaje destinados a llevar a cabo el proceso de transferencia de polvo, sin duda uno de los pasos de proceso más importantes en el prensado, ya que si no se realiza correctamente, será fuente de numerosos defectos en pieza final.

Desde el punto de vista teórico, este proceso se inicia en el momento que los utillajes superiores contactan con la superficie del polvo, cerrando así el volumen conformado por los mismos junto con los utillajes inferiores, matriz y núcleo. En este momento, utillaje superior e inferior realizan una serie de movimientos destinados a obtener una pieza homotética a la pieza final prensada, formada sólo por polvo sin compactar. Este movimiento es posible gracias a la capacidad de movimiento del polvo que se desplaza hasta alcanzar la densidad aparente en todo el volumen. Es decir, la densidad del producto al final de la transferencia de polvo, es la misma densidad aparente de la materia prima.

Tanto en este paso, como en el anterior (llenado), es necesario conocer y respetar la naturaleza del polvo, que si bien se comporta de manera similar a un fluido líquido en algunos aspectos, al contrario que este, sí puede soportar ciertos esfuerzos cortantes. Si los movimientos del utillaje no están bien parametrizados, es posible generar flujos de material entre las diferentes columnas de polvo que posteriormente se reflejarán en defectos de prensado [88], densidades no homogéneas [89] e inestabilidad dimensional en las siguientes fases de la fabricación. En el caso de utillajes con varios niveles, se ha demostrado que las densidades de las zonas equivalentes al dentado exterior superior son susceptibles de sufrir pérdida de densidad debido al proceso de transferencia de polvo, que dependerá, además de la forma en la que se lleve a cabo este paso del proceso de prensado, de las propiedades del polvo a compactar [90]. En el caso del cubo sincronizador, este posible defecto se soluciona programando correctamente los movimientos de los utillajes superiores, de modo que los flujos de polvo se controlen y se evite así una caída de densidad en esta zona de la pieza.

Compactación: en este paso de proceso, se lleva a cabo la densificación, hasta alcanzar las dimensiones y densidades finales objetivo de la pieza prensada. El proceso de compactación se desarrolla en tres fases según Cocks et al. [91]: en la primera las partículas de polvo se reorganizan, en la segunda se produce una deformación plástica en las zonas de contacto entre partículas y en la tercera, estas se deforman plásticamente en su totalidad. Los porcentajes de aumento de densidad para cada una de estas fases están en el entorno del 15-20% para la redistribución de las partículas y sobrepasa el 40% en la fase de deformación plástica en las zonas de contacto, alcanzando el 100% de la densidad objetivo al final de la deformación plástica [92]. La compresibilidad y morfología del polvo definen cuándo se inicia y termina cada una de las fases.

Capítulo 2. Antecedentes.

En el caso de productos con geometrías complejas, las velocidades y posiciones de los utillajes deben ser controladas para llevar a cabo la compactación de la manera más homogénea posible, con el fin de evitar gradientes y esfuerzos que significarían la aparición de defectos en la pieza [88].

Al final de la compactación, justo cuando la prensa deja de ejercer presión y la etapa siguiente del proceso, la extracción, está a punto de iniciarse, tiene lugar uno de los momentos más críticos para la calidad de la pieza: la recuperación elástica de los utillajes. Los punzones no son sólidos perfectamente rígidos, sino que tienen un componente elástico que depende, entre otros factores, de la propia geometría de cada utillaje y del material con el que estén contruidos, así como de las densidades de la pieza prensada y de la compresibilidad de la materia prima. Para evitar la aparición de defectos, es necesario asegurar que todas las superficies de los utillajes permanecen siempre en contacto con la pieza durante todas las fases del proceso [88, 93]. En el momento en el que la prensa deja de ejercer presión de compactación, es necesario restituir artificialmente estas compresiones para asegurar que el utillaje siempre va a permanecer en contacto con las superficies prensadas. Conocer la posición de cada uno de los utillajes en cada uno de los momentos del proceso de prensado, permite ajustar las restituciones elásticas en función de la geometría de la pieza a prensar, mejorando así las características del compacto en verde [94].

Dado que el utillaje del cubo sincronizador está formado por varios punzones, con diferentes geometrías, el comportamiento mecánico-elástico de cada uno de ellos resulta decisivo para definir la calidad de la pieza [95].

A igualdad de utillaje y prensa, las diferencias en los valores de estas restituciones elásticas vienen definidos por la compresibilidad del material a prensar y por las densidades a alcanzar.

Una vez que el proceso de compactación finaliza, la pieza en verde está definida, aún cuando no ha sido extraída de los utillajes. Desde el punto de vista de la densificación, existe otro concepto importante que influirá en las propiedades físicas y dimensionales de la pieza final sinterizada: la línea neutra. Cuando se realiza la compactación, la presión axial que se aplica en la superficie del polvo en contacto con los utillajes es el 100% de la inicialmente disponible. Sin embargo, a medida que el prensado avanza, las fuerzas de rozamiento entre el polvo y los utillajes y la propia fuerza de rozamiento interno entre las partículas del material, hacen que la presión de compactación disminuya hacia el interior de la pieza (Figura 2. 10). Esta disminución de la presión de compactación depende no sólo de la geometría de la pieza a prensar, que define así mismo la cantidad de superficie polvo-utillaje en contacto, sino también de las propiedades del material, especialmente distribución granulométrica y compresibilidad, y de la calidad

Capítulo 2. Antecedentes.

superficial del utillaje (rugosidad, tratamientos antifricción o antidesgaste). La posición de la línea neutra influye de manera crítica en el comportamiento mecánico y dimensional del producto prensado, y de su correcto posicionamiento en el compacto depende también la estabilidad de los siguientes procesos del flujo de fabricación.

En el caso del prensado bidireccional, bien por doble movimiento de utillaje superior e inferior, bien por prensado inferior conseguido a través del movimiento descendente de la matriz, es posible definir la posición de la línea neutra a través de los movimientos de los utillajes.

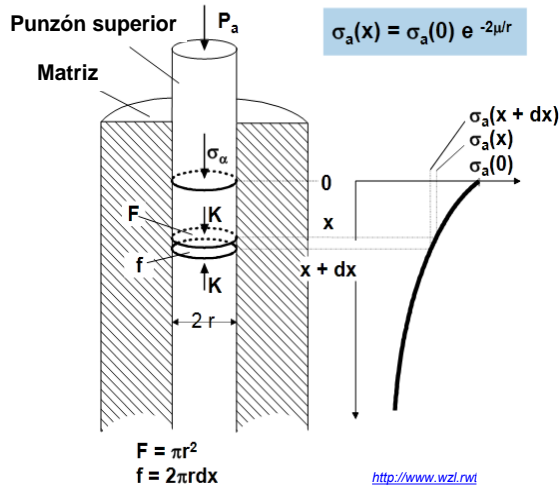


Figura 2. 10. Evolución de la presión de compactación axial en función de la posición de prensado [96].

La posición de la línea neutra dentro de la pieza compactada, así como las densidades finales de la pieza prensada, se obtienen, tanto con el movimiento descendente de la matriz durante la fase de prensado, como con el movimiento final de prensado superior [93]. En general, estará situada aproximadamente en la mitad de la distancia entre superficie superior e inferior, y constituye la zona de menor densidad. Después de la sinterización, las variaciones dimensionales no habrán sido homogéneas a lo largo de la sección y esta será el área más débil del componente. Este efecto es tanto más crítico cuanto más esbelto sea el compacto.

Extracción: durante este paso de proceso, los utillajes realizan una serie de movimientos destinados a extraer la pieza y permitir que esta pueda ser evacuada de la prensa, pudiéndose iniciar así el siguiente ciclo de prensado. En este punto, la densidad ha alcanzado ya los valores de consigna para la pieza prensada, pero, dado que aún no está sinterizada, es aún susceptible

Capítulo 2. Antecedentes.

de sufrir daños que darían lugar a defectos importantes, si su manipulación no se realiza de manera correcta. En este paso de proceso, los dos conceptos clave son la velocidad de extracción y su relación con la recuperación elástica o "*springback*", y las posiciones de los utillajes durante la extracción [88].

El "*springback*" se define como la relación entre la dimensión de los utillajes, λ_d , y la dimensión del compacto en verde, λ_c , como puede observarse en la Ecuación 2. 2:

Ecuación 2. 2

$$S(\%) = 100 \cdot \frac{\lambda_c - \lambda_d}{\lambda_d}$$

Es importante notar que debe considerarse como dimensión del utillaje la que este presenta cuando el compacto ya ha sido extraído, dado que durante el proceso de prensado las dimensiones de los utillajes pueden variar debido a los esfuerzos de compactación.

Este fenómeno depende de varios parámetros, siendo los más importantes:

- Tipo de proceso de prensado: en frío, con polvos precalentados o de alta velocidad.
- La presión de compactación.
- La densidad.
- La geometría del producto a compactar que define a su vez la de los propios utillajes.
- Las propiedades del polvo, especialmente, su compresibilidad.
- El material de los utillajes.
- Cantidad y propiedades de los elementos de aleación y lubricantes.

Cuando se comprime una cantidad de polvo confinada en el volumen generado por el utillaje, existe una relación entre la presión axial y radial. Como se comentó al describir el proceso de transferencia de polvo, este posee propiedades que en ocasiones hacen que pueda comportarse de manera más parecida a un líquido que a un sólido. Desde un punto de vista matemático este hecho se describe relacionando las presiones radiales y las axiales.

Ecuación 2. 3

$$\frac{\sigma_r}{\sigma_a} = 1 \quad \text{para líquidos}$$

Capítulo 2. Antecedentes.

Ecuación 2. 4
$$\frac{\sigma_r}{\sigma_a} = 0 \quad \text{para sólidos rígidos}$$

El polvo metálico no es un sólido rígido, pero tampoco un fluido, de ahí que:

Ecuación 2. 5
$$0 < \frac{\sigma_r}{\sigma_a} < 1$$

El modelo más sencillo para explicar la relación entre presión radial y axial es el de Long [97], que aplica la ley de Hooke generalizada a un cubo de polvo compactándose en una matriz idealmente rígida, con lo cual su deformación radial será cero:

Ecuación 2. 6
$$\varepsilon_r = \frac{1}{E}(\sigma_r - \nu(\sigma_r + \sigma_a)) = 0$$

De donde:

Ecuación 2. 7
$$\frac{\sigma_r}{\sigma_a} = \frac{\nu}{1 - \nu}$$

Este desarrollo demuestra que en el caso de los procesos de prensado de polvo, existe una relación entre la presión ejercida axialmente y la transmitida radialmente, y es esta relación la que define el “springback” del compacto en verde. Así, cuanto mayor sea la presión axial, mayor será el springback, siempre que el utillaje se mantenga constante.

Primer sinterizado (presinterizado)

En un único proceso de compactación no es posible alcanzar densidades relativas mayores del 90%. Para explicar por qué no se puede alcanzar la densidad teórica, hay que tener en cuenta dos factores principales:

- durante el prensado si se aumenta la presión externa con el fin de aumentar la densificación, entonces las partículas se deforman plásticamente y se produce un proceso de endurecimiento por deformación, es decir un aumento de σ_y ,
- igualmente, se produce un aumento de las zonas de contacto entre las partículas, en número y en superficie, de modo que las fuerzas de cizalladura efectivas dentro del compacto disminuyen.

Las partículas, al deformarse plásticamente, y gracias a las superficies irregulares, engranan entre ellas. A elevadas presiones pueden incluso producirse soldaduras en frío en las zonas de contacto. Las tensiones de

Capítulo 2. Antecedentes.

cizalla que se transmiten de partícula a partícula son proporcionales a la fuerza aplicada pero inversamente proporcionales al área de contacto.

Ecuación 2. 8
$$\tau \propto \frac{F}{Area}$$

De manera que si aumenta la zona de contacto entre las partículas, aumenta la zona de transferencia de esfuerzos y disminuye la cizalla efectiva que se transmite.

El efecto conjunto de estos fenómenos, a presión de compactación constante, hacen que el esfuerzo de cizalladura se encuentre con un límite elástico cada vez mayor, debido a lo cual el aumento de la densificación se detiene.

Además, los agentes lubricantes necesarios para poder conformar el polvo y proteger los utillajes, las ceras, ocupan cierto volumen y su densidad siempre será menor que la del polvo metálico compactado.

Otra consecuencia asociada a estos fenómenos es el importante aumento de las presiones de compactación a partir de ciertas densidades de prensado, limitando así la densidad objetivo del primer prensado para preservar la integridad del utillaje [86, 98].

Por esta razón, para ciclos de doble compactación, es necesario llevar a cabo un primer sinterizado que elimine el efecto de endurecimiento mecánico por deformación de las partículas de polvo. Para ello, la temperatura de presinterizado debe ser superior a la de recristalización del material, restaurando así la capacidad de deformación plástica del material. Este proceso, elimina también gran parte de las ceras y tras él, las piezas poseen ya cierta consistencia que permite realizar operaciones posteriores como mecanizados o el segundo prensado, alcanzando en este caso valores de densidad no factibles para un proceso de prensado único convencional. Aunque no es posible hablar de procesos de generación y crecimiento de cuellos de sinterizado, sí comienzan a definirse las zonas en las que estos se iniciarán.

En general los hornos utilizados en este primer sinterizado suelen ser hornos de cinta metálica, con atmósferas de N_2-H_2 .

Como se ha demostrado [71], la temperatura de este primer sinterizado define de forma crítica las propiedades del material en cuanto a su densificación en el siguiente paso de prensado, existiendo un valor máximo (cercano a la temperatura de austenización) a partir del cual esta no sólo no aumenta sino que disminuye para una misma presión de compactación en el

segundo prensado. Este hecho se debe a la difusión de carbono a partir de dicha temperatura límite [99].

Segundo prensado (reprensado)

Este segundo prensado se lleva a cabo en prensas totalmente distintas a las utilizadas en el primero, ya que las propiedades del material a compactar también lo son. En general, se trata de prensas hidráulicas, con un accionamiento y una programación de trabajo mucho más sencillos que las del primer prensado debido al hecho de que el producto a procesar ya no es polvo metálico, sino pieza presinterizada que se comporta como un sólido. El proceso se inicia sumergiendo la pieza en un baño de lubricante (normalmente una mezcla de taladrina y agua) que facilitará las operaciones de reprensado y evitará daños en el utillaje.

La compactación se realiza en este caso sobre un producto sólido que, gracias al presinterizado previo, ha recuperado su capacidad para ser deformado bajo presiones de compresión soportables por los utillajes. El ratio de densificación constituye el parámetro clave del proceso, ya que condiciona las dimensiones del utillaje, y se define en función de los requisitos finales a obtener en el producto final. Si el ratio de densificación cambia, también lo harán las dimensiones de la pieza final, lo que podría obligar a un cambio en las del utillaje. Las tolerancias dimensionales de los utillajes dependen de las de las características que definen. Así, en características relevantes para la función, utillajes con calidades IT4 ó IT5 pueden ser requeridos.

Desde el punto de vista del producto, el segundo prensado ofrece una mejora tanto del material, por el aumento de la densidad; como dimensionalmente, obteniendo de modo general una optimización en las tolerancias dimensionales del producto en el entorno de dos puntos IT (desde IT 8 ó IT 9 hasta IT 6 ó IT 7).

El esquema de proceso de este segundo prensado se recoge en la Figura 2.11.

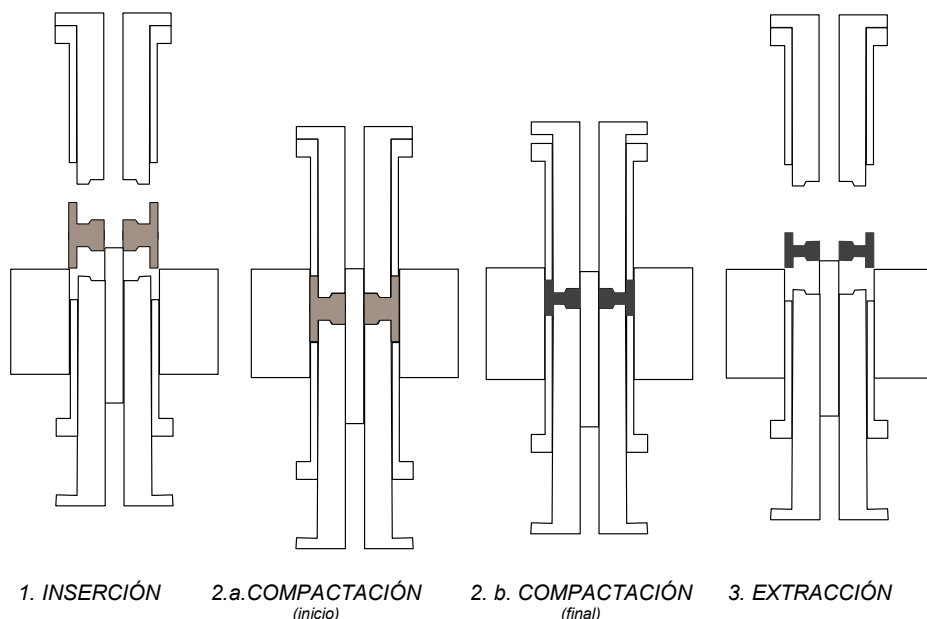


Figura 2. 11. Fases del proceso de reprensado para el cubo sincronizador.

Al igual que sucede durante el primer prensado, el comportamiento de producto y proceso en este segundo prensado, depende del tipo de material a procesar, que define las presiones de compactación para una densidad objetivo y determina también el “*springback*”, así como la geometría, dimensiones y el material con el que están realizados los utillajes. De la misma manera, también en este paso de proceso aplica el concepto de la recuperación elástica de los utillajes: en el momento que la prensa deja de ejercer presión de compactación y se van a iniciar los movimientos de extracción, es necesario hacer que el utillaje se mantenga en contacto con la superficie de la pieza prensada. Este hecho se consigue, al igual que en el primer prensado, a través de una restitución artificial o recuperación elástica de los utillajes cuyo valor depende tanto del material con el que están contruidos los utillajes, como del producto a reprensar. La correcta programación de estos movimientos, evita la aparición de defectos estructurales en la pieza final.

Tras el segundo prensado, los incipientes cuellos de sinterizado que habían comenzado a formarse en el presinterizado han sido muy probablemente dañados por este proceso, que se lleva a cabo en estado sólido. Así, las piezas deben ser sinterizadas para obtener acero sinterizado y crear uniones firmes que garantizan las propiedades mecánicas del producto.

La densidad de la pieza final sinterizada depende fundamentalmente de la densidad obtenida tras el segundo proceso de prensado. El sinterizado final

Capítulo 2. Antecedentes.

crea uniones consistentes entre las partículas, pero el incremento de densidad debida al sinterizado siempre es menor que el debido al segundo prensado en el caso de la fabricación de cubos sincronizadores por procesos de doble prensado-doble sinterizado [100].

El tipo de ruta de fabricación determina la densidad media de la pieza previa al tratamiento de sinterizado, y la densidad influye decisivamente en propiedades del material como la dureza o la resistencia a tracción [101], pero también en la distribución de su porosidad. A menor porosidad, menor superficie expuesta a posibles condiciones oxidantes, tanto durante el sinterizado como en el producto final, reduciéndose igualmente esta superficie para una misma densidad cuando la porosidad es cerrada.

La relación entre densidad y porosidad abierta se muestra en la Figura 2. 12.

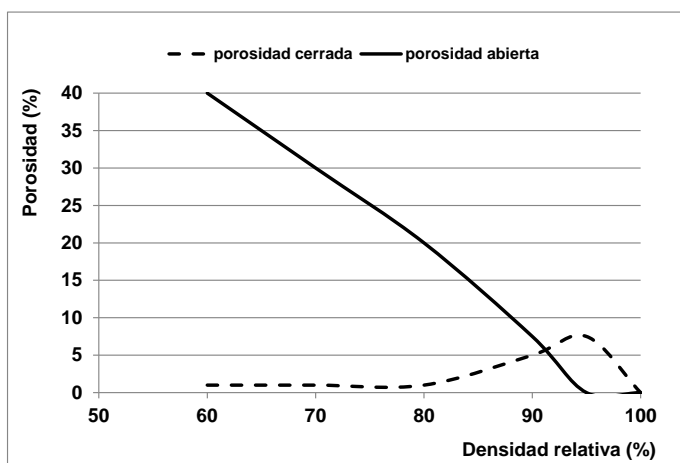


Figura 2. 12. Evolución de la densidad relativa en función de la porosidad abierta y cerrada [102].

Para un mismo material, los procesos de fabricación por doble prensado-doble sinterizado, tienen un doble efecto sobre la densificación de la pieza: por una parte aumentan el valor absoluto de la densidad y por otro reducen la porosidad abierta. Las condiciones de densificación en las que la pieza llega al sinterizado final influyen poderosamente en el comportamiento del material durante este proceso, pero también en la resistencia a la corrosión del producto final sinterizado [103].

De esta manera, es posible analizar el efecto e interacción de ambas condiciones de proceso (ruta de compactación y atmósfera de sinterización) sobre la resistencia a corrosión del producto final sinterizado.

2.4 Influencia y descripción de las atmósferas de sinterización.

En los procesos pulvimetalúrgicos destinados a la obtención de grandes series de componentes, la sinterización es quizá el paso más importante de todos los que conforman la ruta de fabricación. En el caso de la sinterización a escala industrial, el tipo de atmósfera utilizado es clave y determina las propiedades finales del material [104]. En el caso de los cubos sincronizadores, las rutas tradicionales son las que incluyen un solo prensado y un solo sinterizado, 1P1S; las que incluyen dos prensados y dos sinterizados, 2P2S [31] y las que incluyen dos prensados y un solo sinterizado, realizando el segundo de ellos en pieza final sinterizada [85]. Además, es posible realizar un amplio catálogo de operaciones y tratamientos posteriores destinados a mejorar las propiedades mecánicas y/o dimensionales del producto sinterizado [105].

La composición del material a sinterizar es el factor más importante para definir la atmósfera de sinterización. Los materiales más novedosos incluyen en su composición elementos de aleación con gran afinidad por el oxígeno, limitando por ello el tipo de atmósferas y de equipos que se pueden utilizar en el sinterizado.

El primer paso para definir un proceso de fabricación es la selección de la atmósfera de sinterización. Este proceso de selección se puede describir según el triángulo horno-aleantes-proceso que se indica en la Figura 2. 13. y se lleva a cabo de modo general en seis pasos:

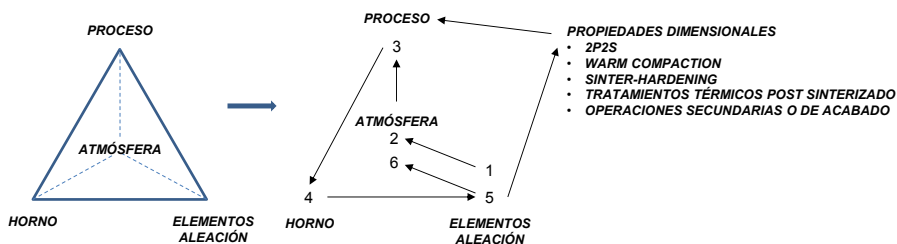


Figura 2. 13. Triángulo horno-aleantes-proceso [106].

1. Definición de las propiedades químicas de la atmósfera, como el potencial de oxígeno o el de carburación en función de los elementos de aleación y el proceso.
2. Revisión de las atmósferas de sinterización que cumplen el requisito 1 y decisión inicial acerca de la atmósfera ideal.
3. Revisión de las restricciones debidas al proceso, como la temperatura máxima de sinterización o tipo de elementos de calentamiento.
4. Restricciones debidas al tipo de horno.

Capítulo 2. Antecedentes.

5. Restricciones debidas a la calidad del producto, tanto desde el punto de vista del material, como desde el punto de vista dimensional.
6. Selección final atmósfera de sinterización.

El proceso de sinterizado puede incluir además el templado (enfriamiento forzado con gas) que dota al material de las propiedades mecánicas finales sin la necesidad de procesos de endurecimiento tras el sinterizado. Este tipo de sinterizado recibe el nombre de proceso “*sinter-hardening*”.

En cuanto a los tipos de atmósferas disponibles para los procesos de fabricación de grandes series, la clasificación no es única, sino que puede realizarse atendiendo a diversos criterios, siendo los más comunes el carácter de la atmósfera [107] y su composición [78], como puede observarse en la Figura 2. 14.

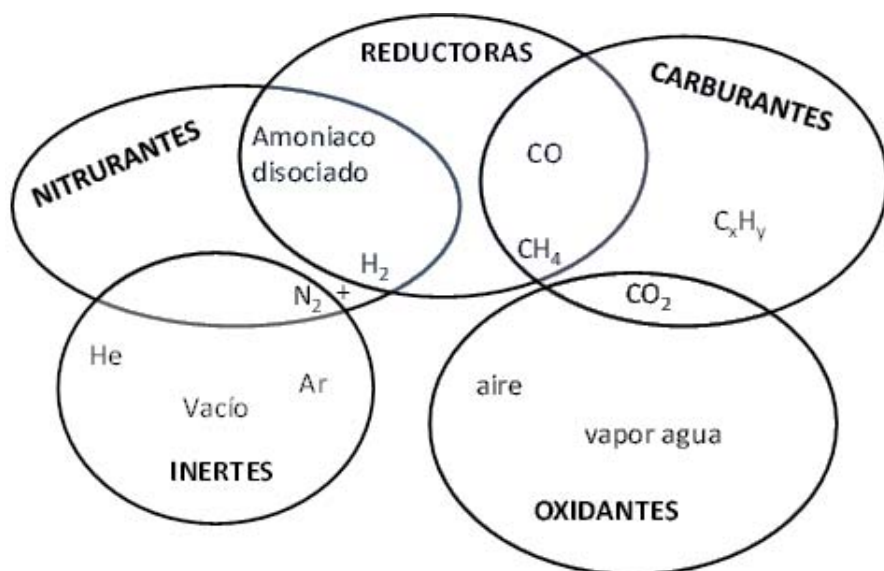


Figura 2. 14. Clasificación de las atmósferas de sinterización para aceros de baja aleación.

Termodinámica de los procesos de oxidación en función de la composición de la atmósfera.

Las atmósferas más comunes en el sinterizado de cubos sincronizadores producidos con aceros pulvimetalúrgicos son las de endogás y las de N₂-H₂. Mientras la primera se genera a partir de una combustión endotérmica e incompleta de aire e hidrocarburo llevada a cabo en presencia de un catalizador, la segunda se consigue en base a la mezcla de nitrógeno e hidrógeno. La relación porcentual N₂-H₂ en este caso define las propiedades de la atmósfera de sinterización, y puede ajustarse en función de la

Capítulo 2. Antecedentes.

composición del material a sinterizar. La atmósfera de endogás utiliza en general como combustibles gases como el metano, el propano y el gas natural, siendo el ratio aire/gas el parámetro fundamental en la composición del gas de la atmósfera, como puede observarse en la Figura 2. 15.

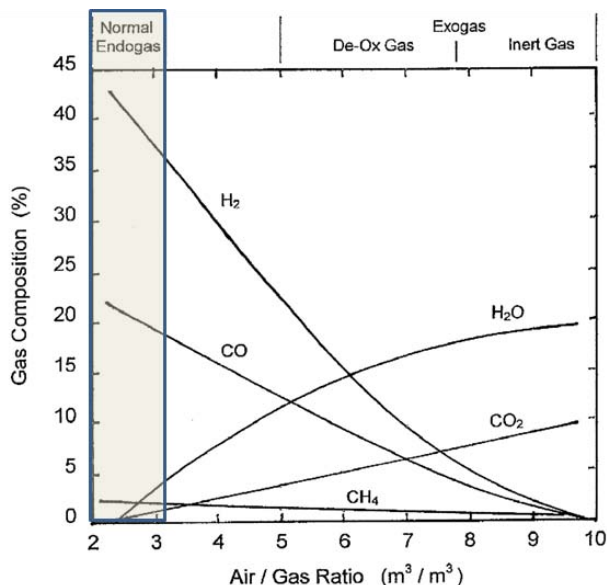


Figura 2. 15. Influencia del ratio aire/gas en las atmósferas de endogás y exogás generados a partir de metano (CH₄) [108].

El endogás generado puede contener hasta un 4% de vapor de agua, debido a lo cual debe ser secado para evitar problemas de descarbonización durante el sinterizado [108].

Ambas atmósferas, totalmente diferentes en cuanto a su generación, lo son también en cuanto a su naturaleza. Así, la atmósfera de endogás puede tener un carácter oxidante en la sinterización de aceros de baja aleación, mientras las de N₂-H₂ son reductoras, haciendo de ellas las ideales para la sinterización de materiales con alta afinidad por el oxígeno. Suponiendo que el oxígeno fuera el único agente oxidante, esta afinidad se mide a través del cambio de entalpía de la Reacción 2. 1.



Siendo la constante de equilibrio,

Ecuación 2. 9
$$K = \frac{P_{M_xO_y}}{P_M^x \cdot P_{O_2}^{y/2}}$$

Capítulo 2. Antecedentes.

Ya que tanto el metal como su óxido son sólidos, $P_{\text{metal}}=P_{\text{óxido}}=1$, la variación de entalpía de la reacción es.

Ecuación 2. 10

$$\Delta G = R.T.LnP_{O_2}$$

Por ello, es necesario conocer la presión parcial de oxígeno a partir de la cual un determinado material comenzará a oxidarse. Esta información se encuentra en el diagrama de Ellingham-Richardson (Figura 2.16), que muestra las curvas de equilibrio de un metal y su óxido en función de la presión parcial de oxígeno y de las relaciones CO/CO_2 y H_2/H_2O .

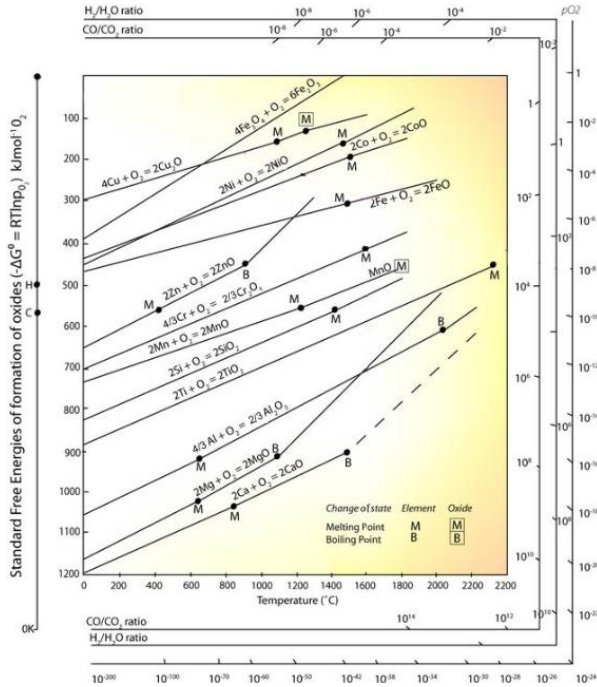


Figura 2. 16. Diagrama Ellingham-Richardson [109].

Este diagrama es un ábaco que permite calcular, tanto la presión parcial de oxígeno, como las relaciones de las presiones CO/CO_2 y H_2/H_2O para cualquier punto del diagrama, es decir, para unas condiciones dadas de temperatura y energía libre. Para ello es necesario unir con una recta el punto marcado con una O, H ó C con el punto del diagrama seleccionado (temperatura-energía libre). Allí donde la recta interseque con los ábacos situados alrededor del diagrama, encontraremos los valores buscados, que no son otros que los equilibrios de las reacciones que se llevan a cabo durante el sinterizado (Reacción 2. 1, Reacción 2. 4 y Reacción 2. 5). De esta forma, se puede comprobar cómo elementos de aleación como el níquel o el cobre pueden ser sinterizados en atmósferas cuyo contenido en oxígeno las

Capítulo 2. Antecedentes.

haría inviables para el sinterizado de aceros con elementos de aleación como el cromo o el manganeso.

La Figura 2.17, representa la presión parcial de oxígeno frente a la temperatura necesaria para la formación/reducción de diferentes óxidos. Así, se observa que condiciones reductoras para la sinterización del hierro no lo serían para la sinterización del cromo. Además, se debe tener en cuenta que un punto de rocío uniforme en todo el ciclo de sinterización podría suponer condiciones oxidantes al inicio (bajas temperaturas), reductoras a suficientemente alta temperatura, y durante el enfriamiento, se podrían alcanzar de nuevo condiciones oxidantes. Por ello hay que ajustar la atmósfera en cada etapa del ciclo térmico.

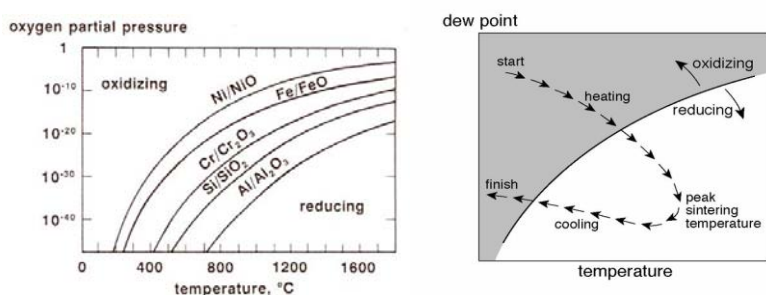


Figura 2. 17. Óxidos metálicos en función de la temperatura en función de P_{O_2} , [78]. Evolución del punto de rocío con la T de sinterización [110].

En general, las atmósferas de sinterización tienen una composición dinámica, que se modifica según reacciona con los compactos en verde al aumentar la temperatura. De esta manera, hay que considerar no sólo la presencia de oxígeno, sino que además fruto por ejemplo de la reacción del grafito añadido con las partículas de hierro, se pueden estar formando productos de reacción como CO, CO₂ y en presencia de H₂ y dependiendo de la temperatura, moléculas de vapor de H₂O.

Reacción 2. 2	$y \cdot C + Me_xO_y \rightleftharpoons x \cdot Me + y \cdot CO$	Reacción directa con el carbono, carbotérmica directa.
Reacción 2. 3	$y \cdot CO + Me_xO_y \rightleftharpoons x \cdot Me + y \cdot CO_2$	Reacción con el CO, reacción carbotérmica indirecta.
Reacción 2. 4	$Me_xO_y + y \cdot H_2 \rightleftharpoons x \cdot Me + y \cdot H_2O$	Reacción con las moléculas de H ₂ .

Capítulo 2. Antecedentes.

Por ello resulta también necesario conocer los diagramas de reducción-oxidación considerando las presiones parciales de P_{CO}/P_{CO_2} y P_{H_2}/P_{H_2O} (Figura 2. 17).

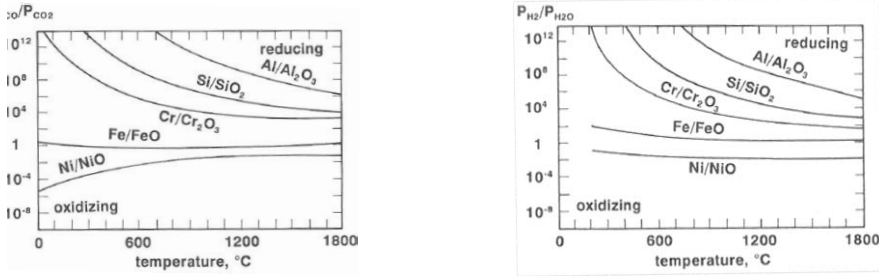
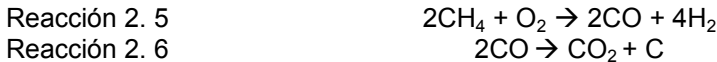


Figura 2. 18. Óxidos metálicos en función de la temperatura en función de:

$$\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \text{ y } \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} [78].$$

Para el caso del endogás, cuando el gas combustible es el metano, la composición final más habitual es $H_2 \sim 40\%$ - $N_2 \sim 40\%$ - $CO \sim 19\%$, $CO_2 < 0.3\%$, $H_2O < 0.1\%$, $CH_4 < 0.1\%$. Por lo que, para asegurar condiciones protectoras en la atmósfera, es más crítico aún considerar no sólo la presión parcial de oxígeno, sino además los ratios entre P_{CO}/P_{CO_2} y P_{H_2}/P_{H_2O} . Las reacciones que tendrían lugar para la generación de la atmósfera serían:



Al introducir aire, también se introduce en la atmósfera CO , CO_2 , H_2 y H_2O , que a su vez pueden interaccionar según las reacciones carbotérmicas directa e indirecta, y según la siguiente reacción:



Y ya que es posible también la existencia de cierto grado de humedad, la Reacción 2. 8 debe ser tenida en cuenta:



De ahí que, desde el punto de vista teórico, incluso para atmósferas de endogás, sería posible no sólo evitar las reacciones de oxidación, sino

Capítulo 2. Antecedentes.

incluso llevar a cabo la reducción de los óxidos metálicos que rodean las partículas de hierro, siempre que se mantuvieran unos valores determinados de P_{O_2} , P_{CO}/P_{CO_2} y P_{H_2}/P_{H_2O} .

Estos valores vienen definidos por el tipo de elemento de aleación. Además, es necesario tener en cuenta que los valores de las presiones parciales de cada elemento que participa en las reacciones oxidación-reducción no están aislados entre sí, ya que se relacionan a través de otras reacciones presentes en el proceso de sinterizado. Así, por ejemplo P_{H_2}/P_{H_2O} se encuentra relacionada con P_{CO}/P_{CO_2} por la Reacción 2. 7.

En el caso de una atmósfera de $90N_2-10H_2$, los principales agentes que determinarían el carácter reductor-oxidante de la atmósfera, serían el propio H_2 , P_{H_2}/P_{H_2O} , el ratio de P_{CO}/P_{CO_2} considerando las reacciones carbotérmicas, y la propia presión parcial de oxígeno.

A la vista de todos estos datos, resulta interesante comparar el comportamiento de diferentes materiales en función de su ruta de fabricación, pero especialmente en función de su atmósfera de sinterización. En el caso de los materiales con cromo, es conocido que las atmósferas tradicionales de endogás no resultan apropiadas para su sinterización. Sin embargo, las atmósferas de endogás son sensiblemente más económicas que las atmósferas de N_2-H_2 . Además la complejidad de los hornos diseñados para trabajar con este tipo de atmósfera (N_2-H_2) hace que también estos equipamientos sean más costosos, tanto desde el punto de vista de su construcción como de su mantenimiento. Debido a este hecho, existen numerosos estudios destinados a conseguir una sinterización correcta de materiales con cromo en atmósferas de endogás [111-113].

Bibliografía

1. Production, E.C.f.M., *Industry Segment Profile SIC 33991 Metal Powder Production*. 2000.
2. TORRALBA, J.M., ORO, R., CAMPOS, M., *From Sintered Iron to high performance PM steels*. Materials Science Forum, 2011. 672: p. 3-11.
3. POWDER, I.N., *Production and Properties of Carbonyl Nickel Powder*. Metal Powder Report, 1984. 39: p. 262-264.
4. BAS, J.A., *La Pulvimetalurgia y su Aplicación en la Industria de Automoción*. Revista de la Sociedad de Técnicos de Automoción, 2005. 168, 169, 170: p. 34-40, 39-46, 47-50.
5. ENGSTRÖM, U., *Horizonts of Powder Metallurgy, Part II*. Proceedings of International Powder Metallurgy Conference, 1986: p. 1039-1042.
6. *EC Directive 67/548/EEC*.
7. *EC Directive 88/379/ECC*.
8. *Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals R.E.A.C.H.*
9. UNESID, *La Industria Siderúrgica española en el 2010*. www.unesid.org, 2010.
10. STEPHENSON, T., KOROTKIN, M., METCALFE, S., *Lean alloy Nickel PM steels*. Proceedings of EURO PM Congress, Mannheim (Alemania), 2008. 1: p. 173-178.
11. SACCAROLA, S., SAINZ, S., KARUPPANNAGOUNDER, A., CASTRO, F., *Newly Developed Lean Sinter-Hardening Cr-Mo-Ni PM steels* Proceedings of PM World Congress, Florencia (Italia), 2010. Publicado en CD-ROM, ISBN: 978-1-899072-19-4.
12. LINDQVIST, B., BENGTSSON, S., BERG, S., *Achievable Properties after Different Heat Treatments of PM Steels*. Proceedings of EURO PM Congress, Copenague (Dinamarca), 2009. Publicado en CD-ROM, 978-1-899072-07-1.
13. YILMAZ, R., GÖCKE, A., KAPDIBAS, H., *The effect of Molybdenum Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Steel*. MATEHN 06, 4th International Conference on Materials and Manufacturing Technologies, Cluj-Napoca, Rumanía, 2006.
14. LINK, R., *Modern Pre-alloyed PM Steels and Advanced Process Technology*. Proceedings of PM World Congress, Granada (España), Microstructure 1998: p. 596-606.
15. HAMIUDDIN, M., *Role of Molybdenum in Sintered Steels (Tensile Properties)*. Powder Metallurgy International, 1983. 15: p. 147-150.
16. BOULAMA, A., BRUNEL, G., CIZERON, G., *Processes Involved during the Elaboration of Fe-Mo Alloys by Powder Metallurgy*. World Conference on Powder Metallurgy, PM'90, 1990. 2: p. 222-228.
17. CAMPOS, M., TORRALBA, J.M., *Low Alloyed Cr-Mo Sintered Steels Update*. Powder Metallurgy Progress, 2002. 2: p. 177-187.
18. CAMPOS, M., *Nuevos Aceros Sinterizados de Baja Aleación al Cr-Mo: Sinterabilidad, Comportamiento Mecánico y Tribológico*,

Capítulo 2. Antecedentes.

- Tratamientos Térmicos y Termoquímicos.* . Tesis Doctoral. Departamento de ciencia de materiales e ingeniería metalúrgica. Universidad Carlos III de Madrid, 2002.
19. GREETHAM, A., *High Density Sintered Ferrous Alloys*. United States Patent Application Publication, 1990. 4: p. 964-980.
 20. BRYTAN, Z., DOBRZANSKI L.A., PAKIELA, W., *Sintered Stainless Steel Surface Alloyed with Si₃N₄ Powder*. Archives of Materials Science and engineering, 2011. 50(1): p. 43-55.
 21. ANANTHANARAYANAN, R., *Deformation Behaviour of Sintered Silicon-Copper Steel Preforms of various Aspect Ratios during Cold Upsetting*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2010. 50: p. 509-515.
 22. SICRE-ARTELEJO, J., CAMPOS, M., TORRALBA, J.M., ZBIRAL, J., DANNINGER, H., PENA, P., *Estudio de la degradación de elementos refractarios de alúmina en la sinterización de aceros modificados con Mn*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2008. 47: p. 305-310.
 23. BEISS, P., *Alloy Cost Optimization of High Strength Mn-Cr-Mo Steels with Kerosene-Atomized Master Alloy*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials 2006: p. 727-735.
 24. HRYHA, E., DUDROVA, E., *The Sintering Behaviour of Fe-Mn-C Powder System Correlation between Thermodynamics and Sintering Process, Mn Distributions, Microstructure*. Materials Science Forum, 2007. 534-536: p. 761-764.
 25. SICRE-ARTELEJO, J., CAMPOS, M., TORRALBA, J.M., *Modification of Cr-Mo Low Alloyed Steels by Addition of Mn via Mechanical Milling*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering., 2006. 28: p. 199-202.
 26. WARZEL III, R., FRYKHOLM, R., *Lean Diffusion Alloyed Steel for Heat Treat Application*. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, compiled by M. Bulger and B. Stebick, Metal Powder Industries Federation, 2010. 7: p. 30-43.
 27. FRYKHOLM, R., LITSTRÖM, O., *Heat Treatment of Distaloy AQ - Processing Aspects and Properties Achievable*. Proceedings World PM Congress, Yokohama (Japón), 2012. Ed. CD ISBN: 978-4-9900214-9-8.
 28. LARSSON, C., ENGSTRÖM, U., *High Performance Sinter Hardening Material for Synchronizing Hubs*. Powder Metallurgy, 2011. 55: p. 88-91.
 29. FRYKHOLM, R., LITSTRÖM, O., *Influence of Composition and Processing Conditions on the Microstructure and Properties of Astaloy CrA*. Proceedings World PM Congress, Yokohama (Japón), 2012. Ed. CD ISBN: 978-4-9900214-9-8.
 30. BERG, S., ENGSTRÖM, U., LARSSON, C., *Material and Process Optimization for a Small Engine PM Connecting Rod*. Proceedings

Capítulo 2. Antecedentes.

- World PM Congress, Yokohama (Japón), 2012. Ed. CD ISBN: 978-4-9900214-9-8.
31. BERGMAN, O., *Key Aspects of Sintering Powder Metallurgy Steel Prealloyed with Chromium and Manganese*. Department of Materials and Manufacturing Technology, Chalmers University of Technology, 2011.
32. LINDSLEY, B., BRIAN JAMES, W., *Sinter Hardening Response of Cr-Si-Ni-Mo Containing Steel*. Proceedings Euro PM Congress., 2005. 1: p. 275-281.
33. KING, P., LINDSLEY, B., *Chromium Steels for High Performance PM Applications*. Presented at PowderMet 2007, Denver, CO, (Estados Unidos)2007. <http://www.gkn.com/hoeganaes/media/Tech%20Library/193.%20Chromium%20Steels%20for%20High%20Performance%20PM%20Applications.pdf> (2012).
34. LÓPEZ, A., PERALS, X., *Caja de Cambios Robotizada DSG*. <http://www.iesesteveterradas.com> (2012), 2007.
35. CAPUS, J., *A Global Survey of Production, Applications and Markets 1992-2001*. Metal Powder Report 1993.
36. KIMURA, T., *Metal Powder Report*. 1986.
37. LINDSKOG, P., *The Future of Ferrous PM in Europe*. Powder Metallurgy, 2004. 47: p. 6-9.
38. ASSOCIATION, J.P.M., *JAPAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION 2007 REPORT*. <http://www.jpma.gr.jp> (2012), 2007.
39. Metal Powder Industries Federation, M., *Powder Metallurgy Fact Sheet*. www.mpif.org/newsroom/facts.pdf (2012), 2011.
40. CAPUS, J., *Conference report Euro PM2007 congress and exhibition*. Powder Metallurgy, 2007. 50: p. 294-297.
41. FLODIN, A., HENSER, J., BRECHER, C., GORGELS, C., RÖTHLINGSHÖFER, T., *Design Aspects of Powder Metal Gears*. Presented at The International Conference on Gears 2010, Munich, (Alemania), 2010. http://www.hoganas.com/Documents/Published%20Articles/2010/PM10_05_Design_Aspects_of_Powder_Metal_Gears_Flodin.pdf (2012).
42. GOTO, R., *Powder Metallurgy Growth in the Automotive Market*. Business Briefing: Global Automotive Manufacturing&Technology, 2003: p. 44-45.
43. RAMA MOHAN, T.R., *Powder Metallurgy, the Future of Metallurgical Applications*. Metalworld, 2011: p. 25-31.
44. MOSCA, E., *Case Studies: P/T as an alternative; advantages of P/T against other forming technology*. Education Programme Powder Metallurgy World Congress 1998, Granada, 1998 p. 240-277.
45. Metal Powder Industries Federation, M., *Metal Powder Industry Rebounds*. www.mpif.org/newsroom/2011-6 (2012), 2011.
46. BAUM, U., STEFAN, H., *Scatter in Sintered Component Strength Causes, Test Methods and Results*. Proceedings of PM World Congress, Granada, 1998. 3: p. 343-348.

Capítulo 2. Antecedentes.

47. HÖGANÄS_AB, *Polvos de Hierro y Acero Höganäs para Componentes Sinterizados* 2004.
48. WENZEL, T., *Porsche Panamera Startet mit Zf-Technik durch.* Presseinformation ZF Friedrichshafen AG. http://www.zf.com/media/media/de/document/corporate_2/press_3/press_kits_1/iaa_2009_1/iaa2009_3_03_Panamera_7DT_zf.pdf (2012), 2009.
49. ENGSTRÖM, U., JOHANSSON, P., BENGTSSON, S., DIZDAR, S., MOLIN, L., *Opportunities for High Performance PM Gears in Automotive Applications.* Proceedings of PMAsia Congress, Shanghai. [http://www.hoganas.com/Documents/Published%20Articles/2007/Opportunities for high performance pm gears in automotive applications.pdf](http://www.hoganas.com/Documents/Published%20Articles/2007/Opportunities_for_high_performance_pm_gears_in_automotive_applications.pdf) (2012), 2007.
50. CAPUS, J., *PM gears: RWTH Aachen points a way forward.* Metal Powder Report, 2008: p. 12-15.
51. MUELLER, A., PAMMINGER, H., *Method and apparatus for backing the inside teeth of a sliding sleeve produced by a way of powder metallurgy for a manual transmission.* US 2011/0232092 A1 United States Patent Application Publication, 2011.
52. NIGARURA, S., PARAMESWARAN, R., TRASORRAS, J.R.L., *Bending Fatigue of Surface Densified Gears: Effect of Root Densification Depth and Tooth Loading Mode on Fatigue Life.* Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, 2006, 2006.
53. CAPUS, J., *Surface-densified PM Gears: New Hope in New Transmissions.* Metal Powder Report, 2006: p. 18-20.
54. *0000 700 815: Restschmutzbestimmung an Getriebeteilen.* ZF Friedrichshafen AG.
55. *ISO 16232 (Part 1-10): road vehicles, cleanliness of components of fluid circuits.* International Organization for Standardization, 2007.
56. *D79 5453: Mesures de la pollution particulaire des pieces automobile.* PSA Peugeot Citroën., 2000.
57. WANG, W.-F., *Effect of MnS powder addition and sintering temperature on the corrosion resistance of sintered 303LSC stainless steels.* Corrosion Science 2003. 45 p. 957–966.
58. DONIK, C., PAULIN, I., JENKO, M., *Influence of MnS Inclusions on the corrosion of Austenitic Stainless Steels* Materials and technology 2010. 44: p. 67–72.
59. NIGARURA, S., L'ESPERANCE, G., ROY, L.G., DE REGE, A., PEASE, L.F.III., *The Influence of Powder Processing on the Nature of Inclusions and Its Relation to the Machinability of MnS Prealloyed P/M Parts.* Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials. Secondary Operations, Quality and Standards 1992. 4: p. 223-243.
60. BAUTISTA, A., VELASCO, F., GUZMÁN, S., DE LA FUENTE, D., CAYUELA, F., MORCILLO, M., *Corrosion behavior of powder metallurgical stainless steels in urban and marine environments.* Revista de Metalurgia 2006. 42 p. 175-184.

Capítulo 2. Antecedentes.

61. KLOCKE, F., BRINKSMEIER, E., WEINERT, K., *Capability Profile of Hard Cutting and Grinding Processes*. CIRP Annals - Manufacturing Technology, 2005. 54: p. 22-45.
62. NEUGEBAUER, R., HELLFRITZSCH, U., LAHL, M., *Advanced process limits by rolling of helical gears*. International Journal of Material Forming, 2008. 1: p. 1183-1186.
63. LUCENTE, G., MONTANARI, M., ROSSI, C., *Modelling of an automated manual transmission system*. Mechatronics, 2007. 17: p. 73-91.
64. LIAO, C., ZHANG, J., ZHU, H., *A Study of Shift Control Algorithm without Clutch Operation for Automated Manual Transmission in the Parallel Hybrid Electric Vehicle*. Fisita World Automotive Congress, Barcelona.
<http://www.fisita.com/education/congress/SCpapers/sc07.pdf> (2012), 2004.
65. *Manual Transmissions*. Getrag Ford Transmissions GmbH 2006.
66. www.vwgrouppsupply.com, *Formel Q konkret: Quality management agreement between the companies of the VOLKSWAGEN GROUP and its suppliers*. 2012.
67. www.zf.com, *Richtlinie zur Sicherung der Qualität von Zulieferungen*. 2012.
68. FREDRIKSSON, J., EGARDT, B., *Nonlinear Control applied to Gearshifting in Automated Manual Transmissions*. Proceedings 39th IEEE Conf. Decision and Control, 2000: p. 444-449.
69. RATZI, R., SANDNER, C., ORTH, P., UNTERRAINER, M., *High Strength Synchronizer Hubs by Sinter-Hardening*. Materials Science Forum, 2003. 416-418: p. 247-250.
70. DIZDAR, S., *High-Performance Sintered-Steel Gears for Transmissions and Machinery: a Critical Review*. Gear Technology, 2012: p. 60-65.
71. KALANTARI, A., AZADBEH, M., *Effect of Manufacturing Parameters on DP/DS Process- Production of High Dense Cr-Mo Steels*. Proceedings of PM World Congress, Florencia (Italia), Single Compaction Processing to High Density, 2010. 1: p. 557-565.
72. HÖGANÄS_AB, *Re-pressing, Coining and Sizing. Chapter 7*. p. 7-5.
73. KING, P., MARUCCI, M., EDWARDS, M., FRAYMAN, B., WHITEHOUSE, D., PAYNE, R., POSTERARO, R., *Advanced Performance Alloys Processed by High Temperature Sintering Technique*. ADvances in Powder Metallurgy&Particulate Materials, published by MPIF, 1994. 7: p. 217-129.
74. DANNINGER, H., KREMEL, S., LEITNER, G., JAENICKE-ROESSLER, K, YU, Y., *Degassing and deoxidation processes during sintering of unalloyed and alloyed PM steels*. Powder Metallurgy Progress, 2002. 2: p. 125-140.

Capítulo 2. Antecedentes.

75. LINDSLEY, B., *Development of High Performance Nickel-Free P/M Steel*. Advances in Powder Metallurgy&Particulate Materials, published by MPIF, 2004: p. 19-27.
76. HABERBERGER, T., HANEJKO, F.G., MARUCCI, M.L., KING, P., *Properties and Applications of High Density Sinter-Hardening Materials*. Proceedings of the 2013 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials , Las Vegas, Nevada, (Estados Unidos). <http://www.gkn.com/hoeganaes/media/TechLibrary/124> (2012).
77. KINGERY, W.D., NARASIMHAN, M.D., *Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. II. Experimental*. Journal of Applied Physics, 1959. 30(3): p. 307-310.
78. GERMAN, R.M., *Sintering Theory and Practice*. Ed. John Wiley&Sons, Inc., 1996.
79. GERMAN, R.M., *Powder Metallurgy of Iron and Steel*. Ed. John Wiley&Sons, Inc., 1998.
80. GERMAN, R.M., SURI, P., PARK, S., *Review: liquid phase sintering*. Journal of Materials Science, 2009. 44: p. 1-39.
81. KAYSER, W.A., HUPPMANN, W.J., PETZOW, G., *Analysis of dimensional changes during sintering Fe-Cu*. Powder Metallurgy, 1980. 23: p. 86-91.
82. SINKA, I., *Modelling Powder Compaction*. Kona-Powder and Particle 2007. 25: p. 4-22.
83. COUBE, O., COCKS, A.C.F., WU, C.-Y., *Experimental and numerical study of die filling, powder transfer and die compaction*. Powder Metallurgy, 2005. 48(1): p. 68-76.
84. MIKHAILOV, O.V., SHTERN, M.B., *Numerical Modelling of the Compaction of Powder Articles of Complex Shape in Rigid Dies: Effect of Compaction Scheme on Density Distribution. II. Modeling Procedure and Analysis of Forming Schemes*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2003. 42: p. 114-121.
85. SCHATT, W., WIETERS, K.-P., *Powder Metallurgy. Processing and materials*. European Powder Metallurgy Association, 1997.
86. St-LAURENT, S., THOMAS, Y., AZZI, L., *High Performance Lubricants for Demanding PM Applications*. MPIF/APMI International Conference of Powder Metallurgy & Particulate Materials, MPIF, 2006. 3: p. 1-13.
87. CANTE, J.C., RIERA, M.D., OLIVER, J., PRADO, J.M., ISTURIZ, A., GONZALEZ, C., *Flow regime analyses during the filling stage in powder metallurgy processes: experimental study and numerical modelling*. Granular Matter, 2011. 13: p. 79-92.
88. ZENGER, D.C., CAI, H., *Common Causes of Cracks in P/M Compacts*. The International Journal of Powder Metallurgy, 1998. 34: p. 33-52.

Capítulo 2. Antecedentes.

89. BURCH, S.F., COCKS, A.C.F., PRADO, J.M., TWEED, J.H., *Die Fill and Powder Transfer*. Engineering Materials and Processes. Modelling of Powder Die Compaction, 2008: p. 131-150.
90. WU, C.-Y., COCKS, A.C.F., CILLIA, O.T., *Die Filling and Powder Transfer*. The International Journal of Powder Metallurgy, 2003. 39: p. 51-64.
91. COCKS, A.C.F., GETHIN, D.T., HÄGGBLAD, H.-A., KRAFT, T., COUBE, O., *Compaction Models*. Engineering Materials and Processes 2008: p. 43-64.
92. HÖGANÄS AB, *PM School Sinterstahl Asturias*. 1996.
93. DORST-TECHNOLOGIES, *Técnica de Prensado de Dorst, el Sistema de las Prensa Mecánicas Automáticas tipo TPA*. Curso formación Sinterstahl Asturias, 1996.
94. ENGSTRÖM, U., SOLIMANJAD, N., BACKER, K., MENZEL, R., RAUCH, P., *An Integrated Approach to Optimize the Interaction of Powder Concepts, Tooling and Compaction Aspects in PM Component Manufacturing*. Proceedings of PM World Congress, Florencia (Italia), 2010. Publicado en CD-ROM, ISBN: 978-1-899072-19-4.
95. TAUSEND, A., ZAFARI, A., BEISS, P., *Green Strength Anisotropy of Compacted Iron Powders*. Proceedings PM World Congress, Florencia (Italia), Fundamentals of Pressing, 2010. 1: p. 449-457.
96. BOCKSTIEGEL, G., Unpublished data held by Höganäs AB, Sweden, 1967.
97. LONG, W.M., *Powder Metallurgy*. 1960. 3: p. 73-86.
98. ZAPF, G., DALAL, K., *Operaciones Secundarias y Tratamientos Post-sinterizados*. Manual de Pulvimetalurgia Sinterstahl (traducción Lecture Series on Powder Metallurgy by Epma), 1996.
99. GARCÍA, P., CAMPOS, M., TORRALBA, J.M., *Dimensional consistency achieved in high-performance synchronizing hubs*. Revista de Metalurgia 2013. 49: p. 55-64.
100. Sinterstahl-Asturias., *Plan de Control 5737*. Documento confidencial sistema de calidad SSA, 2003.
101. SALAK, A., SELECKA, M., DANNINGER, H., *Machinability of powder metallurgy steels*. Cambridge International Science Publishing, 2005.
102. DANNINGER, H., *Pulvermetallurgie. Beispiel für den Produkteinsatz*. Schriftenreihe des Wirtschaftsförderungsinstituts. WIFI Österreich 276, 1995. 34.
103. SORIA, L., GÓMEZ, F., GALLARDO, J.M., HERRERA, E.J., *Comportamiento a la corrosión del acero 316L sinterizado con distinto grado de porosidad*. Revista de Metalurgia 1998. 34: p. 137-140.
104. ARDAKANI, H., MAKAREM, M., SABZEVAR, M.H., *Investigation the Effect of Atmosphere on the Pores of Sintered Astaloy CrM Steel*. Proceedings PM World Congress, Florencia (Italia): Sintering of

Capítulo 2. Antecedentes.

- Chromium Containing Steels., 2010. Publicado en CD-ROM, ISBN: 978-1-899072-19-4.
105. BOCCHINI, G.F., *Case studies: from the original design of mechanical components to the improved solution via powder metallurgy*. Education Programme Powder Metallurgy World Congress, 1998: p. 217-239.
 106. WIBERG, S., *Sintering Atmospheres part 2 Selection*. EPMA Sintering Short Course 2012.
 107. TÜMMLER, R., OBERACHER, R., *Introduction to Powder Metallurgy. Sintering Atmospheres and Equipments*. 1993: p. 241-251.
 108. HÖGANÄS_AB, *Sintering. Chapter 6.*: p. 41.
 109. http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/ellingham.php (2012).
 110. GERMAN, R., *Powder Metallurgy&Particulate Materials Processing by Randall M. German*. Ed. MPIF, 2005.
 111. HOLM, T., MALAS, A., WIBERG, S., *Furnace atmospheres No.8 Sintering of steels*. Linde AG, 2011.
 112. LAUMEN, C., MALAS, A., WIBERG, S., BERG, S., *Advanced Carbon Control in Sintering Atmospheres*. Proceedings of EURO PM Congress Copenague (Dinamarca), 2009. 3: p. 233-238.
 113. CASTRO, F., VEIGA, A., BAUMGAERTNER, F., HEYDE, J., SACCAROLA, E., BUENO, S., *Endogas sintering of a Cr-containing PM steel*. Proceedings of PowderMet Congress, Nashville (EE.UU.), 2012. Publicado en CD-ROM, ISBN: 978-0-9853397-2-2.

CAPÍTULO 3.

Materiales y Métodos

3.1	Materiales.	57
3.2	Descripción general del proceso experimental. Diagrama de flujo de proceso.	62
3.3	Técnicas de caracterización.	63
3.3.1	Análisis químico.	66
3.3.2	Densidad.	66
3.3.3	Comportamiento dimensional.	67
3.3.4	Dureza.	68
3.3.5	Ensayo rotura.	68
3.3.6	Fractografía.	69
3.3.7	Ensayo cámara niebla salina.	69
3.3.8	Metalografía.	70
3.4	Fabricación de muestras.	71
3.4.1	Primer prensado.	72
3.4.2	Primer Sinterizado o Presinterizado (2P2S).	81
3.4.3	Segundo prensado (2P2S).	83
3.4.4	Segundo sinterizado (2P2S).	85
	Bibliografía	90

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Materiales.

Se han utilizado cinco familias de materiales, obtenidas a partir de diferentes mezclas de las calidades Astaloy CrA, Astaloy CrM y Distaloy AE, producidas por Höganäs AB (Suecia). La composición de los materiales base utilizados se muestra en la Tabla 3. 1.

Nombre comercial	Material base	Ni%	Cu%	Mo%	Cr%	O ₂ %
Astaloy CrA®	100% prealeado	0	0	0	1.8 ^P	0,10
Astaloy CrM®	100% prealeado	0	0	0,5 ^P	3 ^P	0,12
Distaloy AE®	ASC 100.29® ¹ [1]	4 ^D	1,4 ^D	0,5 ^D	0	0,09

® Producidos por Höganäs AB (Suecia)

D=Aleado por difusión, P=prealeado

Tabla 3. 1. Composición de las calidades base.

Las mezclas se detallan en la Tabla 3. 2. Con el fin de generar los cinco materiales con los que se llevó a cabo la investigación, se incorpora níquel y cobre de forma elemental al polvo base Astaloy CrA.

Material/Nomenclatura		Grafito%	Ceras%	MnS%
Astaloy CrA	CrA	0,8	0,6	0
	CrA + Cu	0,5	0,6	0
	CrA + Ni	0,5	0,6	0
Astaloy CrM	CrM	0,45	0,8	0,3
Distaloy AE	D AE	0,5	0,8	0

Tabla 3. 2. Composición química de las materias primas.

¹ ASC100.29, Höganäs AB (Suecia): polvo de hierro atomizado por agua con una pureza y compresibilidad extremadamente altas, especialmente indicado para obtener por procesos de simple prensado-simple sinterizado densidades sólo alcanzables con otro tipo de material en procesos de doble prensado-doble sinterizado. La alta compresibilidad y pureza lo hacen también ventajoso con respecto a la vida de los utillajes de compactación.

Capítulo 3. Materiales y Métodos

Los materiales CrM, y D AE, se utilizarán como referencia para comparar los resultados de los otros tres, ya que son los materiales utilizados en la fabricación de las series de fabricación.

La especificación del cobre mezclado en el CrA+Cu es Cu-100 mesh, (tamaño de malla 0,147 mm [2]), mientras que la del níquel corresponde a la denominación técnica Ni Powder-2MT. La composición química de ambos materiales se detalla a continuación, en la Tabla 3. 4Tabla 3. 3.

Elemento	O-tot %	S %	Otros %	Balance Elemento %
Cobre	0,40	0,010	0.22 Mg	98,500 min.
Níquel	0,16	0,001	0,03 Fe 0,12 C	99,689 min.

Tabla 3. 3. Composición química de los elementos cobre y níquel añadidos a los materiales CrA+Cu y CrA+Ni respectivamente.

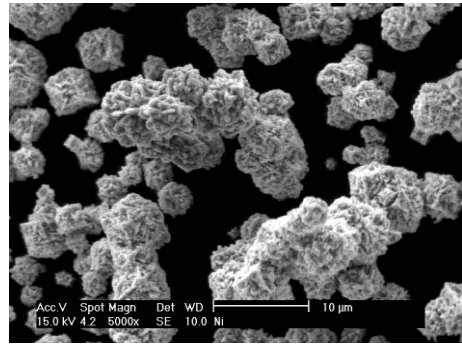
El tipo de grafito utilizado en la fabricación de las mezclas resulta clave para el proceso de prensado ya que afecta a propiedades básicas del polvo a compactar, como la velocidad de flujo o la densidad aparente [3]. Sin embargo, es en la calidad del producto prensado en donde su influencia es decisiva, ya que define las propiedades en verde y finales, físicas y dimensionales del producto [4, 5]. El grafito utilizado en todas las mezclas corresponde al tipo UF4, grafito ultrafino, cuyas características se recogen en la Tabla 3. 4.

Denominación	Contenido Carbono %	Tamaño Partículas	Contenido Cenizas %
UF4	96-99,9	$d_{90} \leq 15 \mu\text{m}$ $d_{50}: 5,5 - 7 \mu\text{m}$	~ 0,3

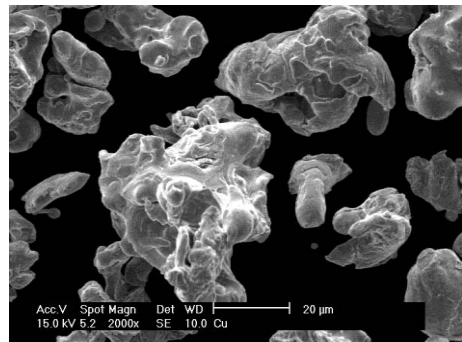
Tabla 3. 4. Caracterización del grafito UF4 (Gaphitwerk Kropfmühl AG).

Se han estudiado muestras de los diferentes aleantes, cobre y níquel, así como de hierro atomizado ASC 100.29, a partir de cuya calidad se produce el material D AE, mediante difusión térmica de los aleantes níquel, cobre y molibdeno en dicho hierro atomizado. Las imágenes se muestran en la Figura 3. 1.

Níquel *Ni Powder-2MT*



Cobre *Cu-100 mesh*



Hierro atomizado
ASC 100.29

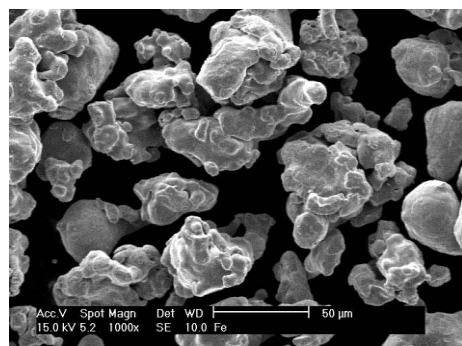


Figura 3. 1. Imágenes SEM de polvos base níquel, cobre y hierro.

Es posible observar una diferencia apreciable entre el tamaño granulométrico del níquel y del cobre. La imagen obtenida del polvo de hierro muestra el aspecto típico de un polvo atomizado por agua. Como se ha demostrado [6], tras este atomizado las partículas se encuentran recubiertas por una capa no homogénea de óxidos que varía en cuanto a su composición con la del material. Así, en el caso del material D AE, la composición de esta capa será básicamente óxidos de hierro, (Fe_2O_3 , FeO y combinaciones de ambos), mientras que el caso de los materiales $\text{CrA}+\text{Cu}$, $\text{CrA}+\text{Ni}$, CrM y CrA , junto con estos aparecerán además óxidos de cromo. La calidad, el tipo de atmósfera

Capítulo 3. Materiales y Métodos

utilizada y la temperatura de sinterización [7, 8] determinarán el comportamiento y la evolución de estos óxidos durante todo el proceso desde pieza en verde a producto final sinterizado [9, 10].

En cuanto a las ceras, para las mezclas de CrM y de D AE, se añadió un 0,8%, en este caso del tipo microcera base amida, manteniendo así la especificación utilizada en la fabricación serie de cubos sincronizadores [11]. Para las mezclas de CrA se trabajó con la variedad Lube E, en un porcentaje de 0,6%. Este tipo de lubricante de última generación, libre de estearato de zinc, reduce los esfuerzos de rozamiento tras la compactación y permite alcanzar densidades más altas en la pieza prensada, de ahí que sea posible operar con un porcentaje menor en la mezcla, en este caso 0,6 % [12-15].

Las propiedades físicas generales de las 5 mezclas realizadas se muestran a continuación:

Material	Densidad aparente (+24h)*	Velocidad flujo (+24h)**	Densidad prensado (600 MPa)***
CrA + Cu	2.88 g/cm ³	33 sec/50g	7,01 g/cm ³
CrA + Ni	2.92 g/cm ³	32 sec/50g	6,99 g/cm ³
CrM	2.79 g/cm ³	34 sec/50g	6.92 g/cm ³
D AE	3.05 g/cm ³	31 sec/50g	7,18 g/cm ³
CrA	2.85 g/cm ³	27 sec/50g	7,02 g/cm ³

*SS-EN ISO 3923-1 [16]; ** SS-EN ISO 4490 [17]; *** SS-EN ISO 3927 [18].

Tabla 3. 5. Propiedades físicas de las mezclas.

Como se verá en los apartados siguientes de este capítulo, la comparación entre los diferentes materiales se llevó a cabo a través del procesado de cubos sincronizadores, Figura 3. 2 y de probetas de tracción [19]. Para los materiales CrA+Cu, CrA+Ni, CrM y D AE se fabricaron tanto cubos como probetas. En el caso del material CrA, sólo se produjeron y ensayaron probetas de tracción.

Es importante notar que todos los ensayos se realizaron en líneas de fabricación homologadas por los mayores fabricantes mundiales de automóviles para la producción en serie de millones de cubos sincronizadores. De esta manera, se intentó obtener una buena correlación entre los resultados experimentales de laboratorio y las propiedades del producto fabricado.

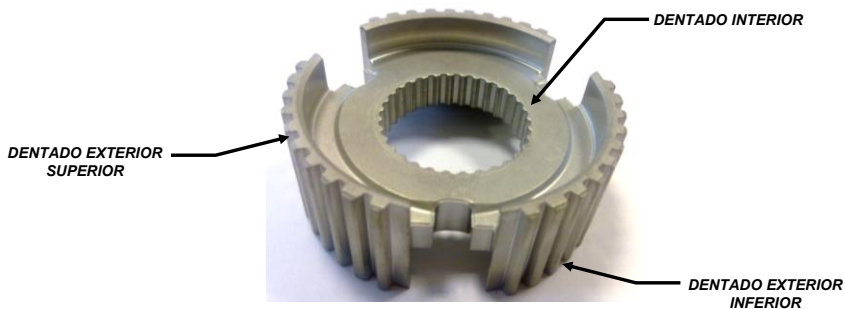


Figura 3. 2. Cubo sincronizador 3^a/4^a velocidad utilizado en los ensayos.

Los controles dimensionales y de proceso del cubo sincronizador fueron los mismos para cada uno de los cuatro materiales en cada etapa de fabricación, y están definidos en el plan de control² de dicho producto. Dado que el cubo con el que se realizaron los ensayos es un producto ya maduro, con años de funcionamiento en caja de cambio, las mediciones se realizaron según el plan de control de fabricación serie [11].

Como se explicó en el Capítulo 2. Antecedentes, se seleccionó un cubo sincronizador de 3^a/4^a velocidad porque en esta posición, las solicitaciones funcionales son intermedias tanto en cuanto al par motor (menor que en la 1^a/2^a velocidad), como en cuanto a las revoluciones por minuto (mayor en marchas altas, 5^a/6^a velocidad).

² Plan de control: documento que define los controles a realizar para asegurar la calidad del producto fabricado. La información recogida en él debe incluir, al menos, todos los requisitos del Anexo 1 de la norma *ISO TS 16949:2009*: las características del producto que deben de ser controladas, con qué frecuencia, con qué elementos de medición, cuál es el intervalo de tolerancia aceptado, de quién es la responsabilidad de la medición, cómo se conserva y almacena el dato obtenido, etc., además de toda aquella información que se considere relevante para el proceso y/o producto, todo ello para cada uno de los diferentes pasos del proceso de fabricación. Normalmente, se generan distintos planes de control en función de la fase de desarrollo en la que esté cada proyecto. Así, existen planes de control para los prototipos que evolucionan a plan de control de fabricación en serie una vez que las muestras han sido homologadas.

3.2 Descripción general del proceso experimental. Diagrama de flujo de proceso.

Con el fin de comparar el comportamiento en cuanto a propiedades físicas y dimensionales de las diferentes materias primas, se fabricaron muestras con los cinco tipos de materiales y se procesaron siguiendo distintas rutas, como se puede observar en la Figura 3. 3.

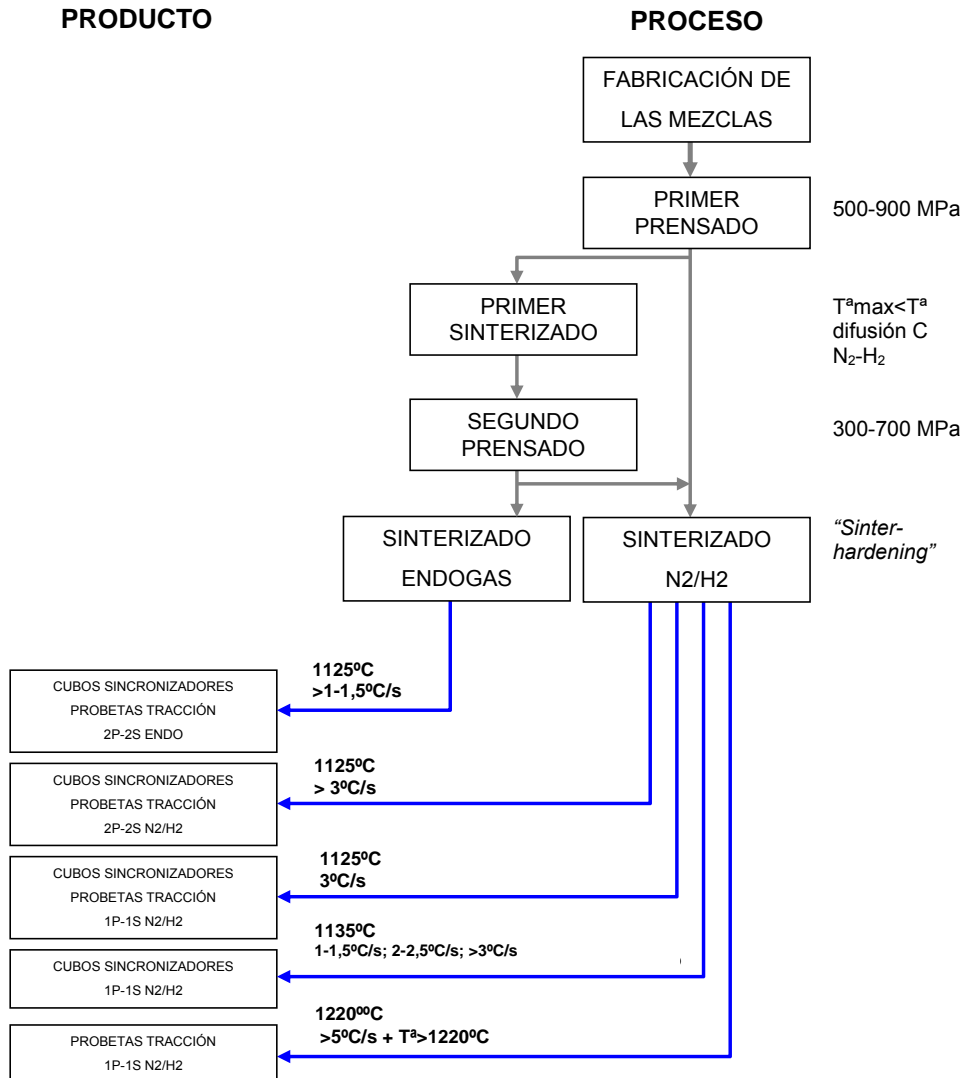


Figura 3. 3. Diagrama de flujo proceso experimental.

Es necesario tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Los materiales se procesaron de manera consecutiva, en una misma prensa y con un mismo utillaje para cada uno de los productos fabricados, cubos y probetas.
- Con el fin de eliminar la posible influencia del desgaste de los utillajes en las dimensiones finales, los utillajes del cubo sincronizador se midieron antes del inicio de los ensayos y al final de los mismos. No se detectó ninguna variación que pudiera afectar de manera significativa a las dimensiones del producto.
- Las piezas, tanto cubos como probetas, fabricadas con los diferentes tipos de polvo se sinterizaron a la vez, en un mismo horno en función del ensayo (endogás o N_2-H_2), en condiciones estables de proceso.

3.3 Técnicas de caracterización.

La caracterización de los diferentes materiales se realizó tanto en cubos como en probetas. En general, la mayor parte de los trabajos de investigación se centran en el análisis y la mejora de las propiedades del material. Así, la correlación de las condiciones de proceso con la dureza, la deformación, el límite de rotura o la resistencia a fatiga [20-22] ha sido ampliamente estudiada. En el caso de los cubos sincronizadores, la importancia de las propiedades del material es indiscutible, pero es necesario evaluar también la robustez de los procesos desde el punto de vista dimensional.

Los diámetros que no están directamente implicados en la función, pueden tener tolerancias en el entorno de 0,1 mm o incluso mayores. Sin embargo, este valor puede ser reducido hasta 15 ó 20 micras en el caso de diámetros funcionales.

Igualmente, no sólo la dimensión de los diámetros es relevante, sino que existe otro parámetro aún más importante desde el punto de vista del funcionamiento del cubo sincronizador en la caja de cambios: la calidad de los dentados, tanto exterior como interior. Este requisito implica que no sólo los valores de los diámetros deben estar en tolerancia, sino que los posibles errores de dentado deben ser controlados, siendo la mínima calidad exigida Q9, según el referencial DIN 5480-1, los errores de dentado para el cubo sincronizador con el que se realizaron los ensayos de esta tesis, no pueden sobrepasar los valores de $f_p=17$ micras, $F_p=40$ micras, $F_\alpha=21$ micras y $F_\beta=14$ micras [23]. La Figura 3. 4 describe alguno de los errores de dentado más importantes.

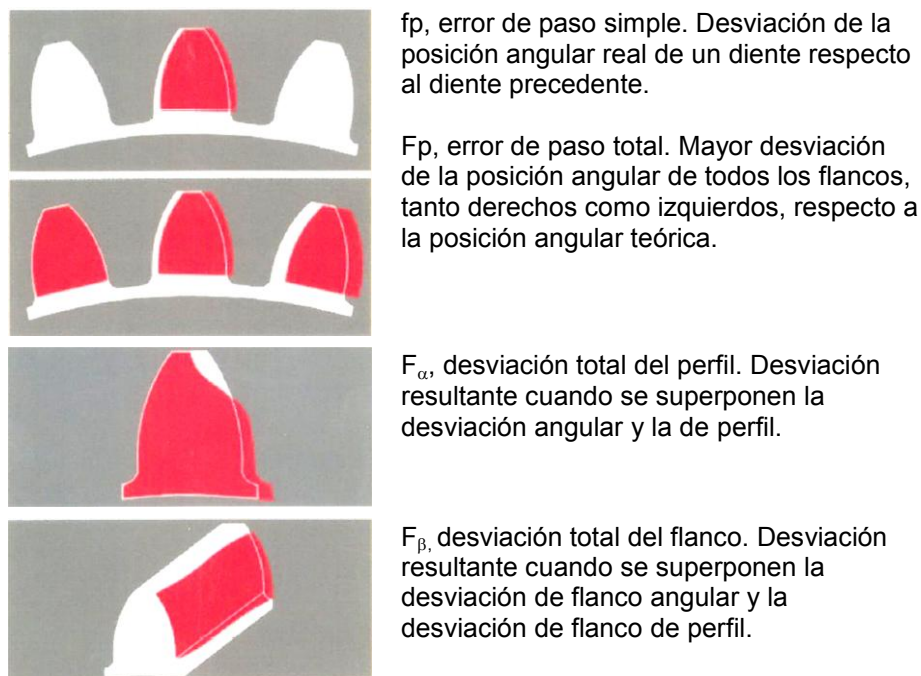


Figura 3. 4. Principales errores de dentado en engranajes.

Las normas utilizadas como referenciales en los métodos de caracterización, son las mismas que están incluidas en el plan de control de producción en serie del cubo sincronizador. Vienen definidas por el cliente en las fases iniciales de prototipos y, una vez aprobados dichos prototipos con el método de medición acordado conforme a las diferentes normas, no es posible cambiar el referencial o la forma de medir. Así, para caracterizar diferentes propiedades de una misma pieza, es posible utilizar normas de distintos organismos, y en un mismo plan de control pueden encontrarse normas DIN, ASTM o ISO, por ejemplo, o incluso documentos internos propiedad del cliente final al que se suministra el producto.

Para caracterizar las muestras, se llevaron a cabo diferentes análisis en tanto en cubos como en probetas. Algunos de estos análisis son exactamente los mismos para ambos tipos de producto (composición química, metalografía, dureza, etc.) pero otros resultan específicos bien para cubos o bien para probetas (ensayo de rotura, ensayo de tracción, cámara de niebla salina).

Las características analizadas tanto en cubos como en probetas tras las diferentes rutas de procesamiento se encuentran resumidas en la Tabla 3. 6.

Caracterización		Análisis químico %C	Análisis químico %O ₂	Densidad	Comportamiento dimensional	Dureza	Ensayo rotura	Ensayo tracción	Fractografía	Niebla salina	Metalografía
C-2P2S ENDO	1125 °C 1-1,5°C/s										
P-2P2S ENDO											
C-2P2S N2-H2	1125°C >3°C/s										
P-2P2S N2-H2											
C-1P1S N2-H2	1125°C >3°C/s										
P-1P1S N2-H2	1125°C >3°C/s										
	1220°C >5°C/s										
C-1P1S N2-H2 Distintas v. enf.	1135°C 1-1,5 °C/s										
	1135°C 2-2,5 °C/s										
	1135°C >3 °C/s										

 Aplica


 No aplica

Tabla 3. 6. Mapa de ensayos de caracterización para cubos (C) y probetas (P).

3.3.1 Análisis químico.

a) Análisis del contenido carbono.

El contenido de carbono en las muestras una vez sinterizadas, se evalúa analizando el contenido en C (%) en los gases obtenidos de la combustión en el horno de un equipo Leco CS-300 de una muestra sólida de un producto siguiendo el referencial ISO 9556 [24]. Para la determinación del carbono durante la producción y también durante la realización de estas pruebas, se tomaron muestras de la superficie y del interior de las piezas. Para ello se utilizan brocas especiales que permiten obtener una muestra de al menos 1 gramo sin contaminarla debido a la especial composición, geometría y recubrimiento de las mismas.

La calibración se realizó con anillas patrón calibradas y trazables.

b) Análisis del contenido oxígeno.

El contenido en oxígeno (%) se realiza según la norma ASTM 1019 [25]. Se ha utilizado un equipo Leco TC500.

Al igual que en el caso del leco de carbono, es muy importante evitar cualquier tipo de manipulación incorrecta que pudiera afectar a los resultados de la medición. Las muestras no deben tocarse con mano desnuda y, en caso de que el análisis no se realice inmediatamente a la salida del horno, deben mantenerse protegidas con papel anticorrosión en recipientes antihumedad.

Al igual que con el equipo para la determinación de carbono y azufre, la calibración se realizó con anillas patrón calibradas y trazables.

3.3.2 Densidad.

En los cubos, las densidades se controlan en pieza después del primer y segundo prensado, y en pieza final sinterizada. Debido a la particular geometría de este tipo de piezas, a lo ajustado de las tolerancias y a la importancia que tienen las densidades en la definición de las dimensiones finales, la densidad se controla en varias zonas: dentado exterior zona superior de prensa, dentado exterior zona inferior de prensa y zona de dentado interior. Para asegurar la homogeneidad en el llenado y posteriormente en el resto de los movimientos del prensado, se recomienda, de modo general, hacer varias determinaciones por cada una de las columnas de polvo que se generen entre matriz, núcleo, utillaje inferior y superior. En el caso del cubo, dado que se trata de una pieza con sólo dos punzones superiores y dos inferiores, se generan realmente dos únicas columnas de polvo, cuya densidad debe ser homogénea, como punto de partida imprescindible para un proceso de fabricación capaz.

Actualmente, existen métodos que permiten analizar el proceso completo de llenado y compactación y que además calculan la densidad a través de métodos ópticos [26], pero en este caso, la densidad fue calculada de la misma forma que se determina durante la fabricación en serie del cubo, es decir, por el método de Arquímedes, según las norma DIN 30911 [27] y ASTM B311 [28]. Para pieza prensada, el fluido utilizado es agua. Para pieza tras segundo prensado o sinterizada, se utiliza parafina. El valor se determina según la Ecuación 3. 1.

Ecuación 3.
1

$$\rho_{\text{pieza}} = \frac{\text{pesada aire} \cdot \rho_{\text{agua}}}{(\text{pesada aire} - \text{pesada en agua})}$$

La densidad del agua viene determinada en función de su temperatura. El cálculo de la densidad de la pieza debe pues tener en cuenta la temperatura a la que se realiza el ensayo para tomar la densidad correcta del agua. Dado que el cálculo de la densidad se lleva a cabo en condiciones controladas, normalmente a 20°C, el valor de la densidad en este caso es 0,99823 g/cm³ [29].

Para los cubos sincronizadores, el objetivo tras los procesos de prensado, es conseguir una pieza cuyos valores de densidad sean homogéneos en toda ella, tanto para mantener la estabilidad dimensional del producto tras el sinterizado como para evitar defectos de compactación debido a gradientes de densidad [30].

3.3.3 Comportamiento dimensional.

Todas las mediciones dimensionales realizadas se llevaron a cabo en un laboratorio que opera en condiciones controladas de temperatura y humedad. Las dimensiones más críticas del cubo sincronizador vienen definidas por los diámetros, tanto exteriores como interiores, ya que ambos dentados están interrelacionados con otras piezas de la caja de cambios: el manguito deslizante en el caso del exterior, y el eje de la caja para el interior.

Las mediciones se realizaron en una máquina Mitutoyo, modelo EURO C-776, equipada con cabezal PH9 y probeta TP200; software de medición, Mitutoyo COSMOS – GeopakWin v2.4. Los programas de medición fueron los homologados para la producción en serie.

En cuanto a las mediciones de las probetas de tracción, el cambio dimensional se evaluó relacionando el valor del utillaje del primer prensado con el valor de la medida en pieza final, es decir tras el segundo sinterizado y recocido antitensiones. La dimensión seleccionada fue la longitud de la probeta. Las mediciones se llevaron a cabo en los laboratorios de Höganäs

AB (Suecia), utilizando equipos que realizan las medidas mediante palpado de las muestras preposicionadas, garantizando que la medición se realiza en zona libre de rebabas.

3.3.4 Dureza.

El referencial utilizado para la medición de la dureza fue la norma ISO 4498 [31]. Las mediciones de macrodureza se realizaron con durómetro universal Wolpert Testor, modelo 930/250, preparado para medición de durezas Brinell-Vickers-Knoop-Rockwell.

Las indentaciones se realizaron directamente sobre las piezas sin ninguna preparación previa que pudiera afectar a los valores de dureza, utilizando la escala Brinell con bola de 2,5 mm y cargas de 62,5 kg para mediciones realizadas antes del segundo sinterizado y de 187,5 kg para mediciones en piezas tras el segundo sinterizado. Se utilizó este tipo de medición dado que es la exigida por el cliente para caracterizar el material, y es por tanto la escala de dureza definida en el plan de control de producción serie para este cubo sincronizador.

3.3.5 Ensayo rotura.

a) Ensayo rotura (cubos).

Para los cubos sincronizadores, se desarrolló un ensayo de rotura *"in house"*, realizado en una máquina universal de ensayos Zwick/Roell, modelo SMT1-FR150TL.A4K, preparada para ensayos a compresión con una fuerza máxima de 150 kN y cuyo software de medición es TestXpert V11.0.

En la Figura 3. 5 se describe su principio básico de funcionamiento: el cubo sincronizador a ensayar se carga desde el dentado interior a través de una pinza expansiva hasta llegar a la rotura. La fuerza se aplica a través de un cono siguiendo siempre los mismos parámetros (velocidad, zona de aplicación, posicionamiento de las muestras), de manera que es posible comparar el resultado de la carga de rotura que soporta el cubo entre los distintos materiales y condiciones de proceso.

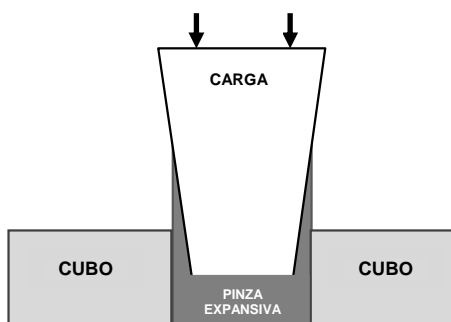


Figura 3. 5. Esquema del ensayo interno de rotura.

b) Ensayo tracción (probetas).

Las probetas de tracción fueron fabricadas y ensayadas en las instalaciones de Höganäs AB (Suecia). La fabricación se realizó según la norma ISO 2740 [32], y el ensayo de tracción para las probetas procesadas según las distintas rutas de fabricación, según el ensayo normalizado EN 10002-1: 2002 [33].

3.3.6 Fractografía.

El análisis de la superficie de rotura se llevó a cabo en los cubos sincronizadores con un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30.

3.3.7 Ensayo cámara niebla salina.

Este ensayo proporciona información acerca del comportamiento del producto sinterizado desde el punto de vista de su resistencia a la corrosión. Conocer qué materiales y qué procesos pueden presentar una mayor tendencia a oxidarse es una información relevante para definir las condiciones de manipulación, almacenamiento y transporte de las piezas. El objetivo es garantizar que las piezas llegan a la línea de montaje sin que sus propiedades se vean alteradas. Este tipo de investigaciones resulta especialmente relevante cuando las piezas se suministran “*as sintered*”, es decir sin ningún recubrimiento protector.

El ensayo se llevó a cabo según la norma UNE-EN ISO 9227:2007 [34]. Las evaluaciones se realizaron cada 120, 300 y 450 minutos del inicio del ensayo y posteriormente, se dejaron envejecer durante 24 horas en condiciones ambiente con el objeto de analizar su evolución.

El posicionamiento de las piezas en la cámara se realizó de manera que las muestras se colocaron respecto al suelo de la cámara en la misma posición

en la que se colocan en el horno del sinterizado final, no llevándose a cabo ninguna preparación especial de las mismas.

No se colocaron protecciones en ninguna de las superficies de las piezas, incluidos los bordes.

La temperatura se mantuvo constante a 35°C durante todo el ensayo. Los valores del pH inicial fueron de 6.5 a 7.2, según los valores indicados en el referencial utilizado para la realización de los ensayos. Para la disolución se utilizó agua tipo II (agua de tipo analítico) y cloruro sódico de calidad reactivo para análisis.

El método de evaluación de las muestras en los diferentes estadios del ensayo se llevó a cabo con un análisis de imagen, analizando tanto la tonalidad de los óxidos como la cantidad de los mismos, en porcentaje respecto a la superficie total analizada.

3.3.8 Metalografía.

Uno de los métodos de control más rápidos y robustos para obtener una primera información acerca de calidad del producto respecto a su compactación es el de la observación directa de las piezas con el método de las partículas magnéticas. Las muestras se colocan en un utillaje especial que permite al equipo crear un campo magnético que las envuelve, a la vez que son expuestas a un mojado intenso con un fluido con partículas de magnetita. Al observar las piezas con luz ultravioleta, las zonas con riesgo se verán claramente como una línea continua formada por las partículas de magnetita, como se puede ver en la Figura 3. 6.

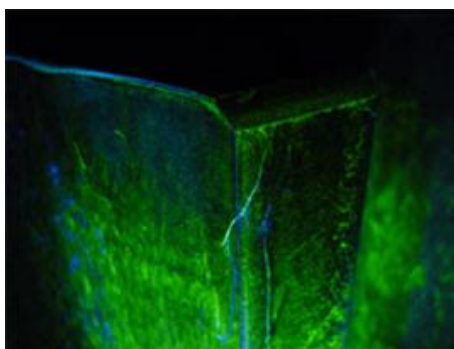


Figura 3. 6. Imagen de zona con posible defecto de prensado.

Sin embargo, a pesar de que el método de partículas magnéticas constituye la forma más rápida para la detección de defectos de prensado, la más fiable es sin duda la preparación de probetas metalográficas. Analizadas estas al

Capítulo 3. Materiales y Métodos.

microscopio, ofrecen la información más completa acerca del proceso, ya que en el caso de la existencia de dichos defectos, la forma, posición y dimensiones de los mismos ofrecen información relevante para saber en qué momento y debido a qué se producen [30]. De esta forma, se puede proceder a su eliminación. Además, en el caso de la existencia de problemas internos que no afloran a la superficie, el corte y la preparación de probetas es, a día de hoy, la mejor manera de detectarlos [35].

Para la detección de defectos de prensado, las probetas se observan directamente limpias y secas al microscopio.

Para el análisis de las microestructuras, se realiza un ataque con Picral- Na_2SO_4 . Este tipo de ataque se utiliza cuando resulta especialmente relevante diferenciar claramente martensita y bainita, microconstituyentes que pueden confundirse [36].

La identificación de los defectos de compactación así como la observación de la calidad del sinterizado a través del análisis de probetas directamente obtenidas de piezas, es una de las más potentes herramientas que el laboratorio puede poner al servicio de la fabricación, ya que si bien dichos defectos determinan la calidad básica de la pieza, la microestructura está íntimamente relacionada no sólo con el comportamiento del material respecto a sus propiedades mecánicas, sino que define también las dimensiones del producto final sinterizado [37, 38].

3.4 Fabricación de muestras.

El diagrama de flujo descrito en el apartado 3.2.1 *Descripción general del proceso experimental. Diagrama de flujo de proceso*, define todos los pasos de proceso realizados en la fabricación de las muestras para cada uno de los materiales.

Los cubos sincronizadores se fabricaron en su totalidad en la línea de producción, tanto para los procesos de prensado como para los de sinterizado. En cuanto a las probetas, los procesos de prensado se realizaron en la compañía suministradora del polvo metálico Hôganäs AB (Suecia), mientras que los procesos de sinterizado, se llevaron a cabo en las mismas líneas de producción que los cubos y a la vez que estos, obteniendo así la correlación entre las propiedades de ambos productos cuando se procesan en las mismas condiciones de sinterizado. Todos estos procesos de sinterizado fueron además “*sinter-hardening*”, es decir, las propiedades finales del material se obtienen tras el sinterizado, sin tratamiento térmicos posteriores.

Las muestras se sinterizaron en dos tipos de hornos: con atmósfera N_2-H_2 y con atmósfera de endogás, con el fin de evaluar su efecto en las propiedades finales de los componentes. Tres de los cuatro materiales utilizados (CrA+Cu, CrA+Ni y CrM) contienen cromo prealeado en distintos porcentajes, elemento cuya afinidad por el oxígeno es mucho más elevada que la del níquel, cobre o molibdeno [39], los elementos de aleación del material D AE.

Sin embargo, si bien las condiciones de sinterizado fueron las mismas para todas las muestras en cada uno de los ensayos, las condiciones de prensado debieron adaptarse en función de la naturaleza de cada material y de la geometría de cada producto, simulando así las condiciones de fabricación reales bajo las cuáles estos procesos fueran estables y robustos.

Dado que el proceso de fabricación de los cubos sincronizadores objeto de este estudio no incluye ningún tratamiento de protección superficial, sino que se suministran tras el sinterizado (*"as sintered"*), resulta interesante analizar de modo comparativo la resistencia a la oxidación de los diferentes materiales, y de ahí que este estudio se haya incluido como contenido de este trabajo. El análisis de los resultados se ha realizado no sólo en función del material, sino también del proceso de fabricación y de las atmósferas de sinterización.

3.4.1 Primer prensado.

El flujo de fabricación de los cubos sincronizadores utilizados en las actividades de este trabajo de investigación se inicia con un prensado uniaxial en frío, que consigue un efecto de prensado bidireccional a través del movimiento descendente de la matriz durante el prensado. Así mismo, se han prensado también probetas para ensayos de tracción.

Debido a la geometría del cubo sincronizador, se define un utillaje compuesto por dos punzones en el cabezal superior, dos en el inferior, matriz y núcleo. Para las probetas, el utillaje está compuesto por matriz, punzón superior y punzón inferior. El llenado se llevó a cabo por gravedad, sin movimientos de utillaje que pudieran dar lugar a succiones localizadas.

Dado que en el plan de trabajo se incluían sinterizaciones en distintos tipos de atmósferas, entre ellas endogás, se definió como objetivo inicial para cada uno de los tres materiales con cromo, el ajuste de los cubos sincronizadores con la mayor densidad alcanzable, manteniendo el proceso en condiciones estables de fabricación. Una vez alcanzados estos valores, y comprobado que la presión de compactación se mantenía dentro de los valores seguros para el funcionamiento de la prensa, se prensaron, en modo totalmente automático, 500 unidades con cada tipo de polvo. Para el D AE, las

condiciones de prensado fueron las mismas que para la fabricación en condiciones de serie, incluidos los valores de las densidades.

En el caso de las probetas, el primer prensado se llevó a cabo a la presión de 600 MPa para cada uno de los materiales.

a) Primer prensado de cubos sincronizadores.

a.1 Densidad y presión de compactación.

En piezas multinivel, como el cubo sincronizador, la densidad debe controlarse de forma independiente en cada una de las columnas, ya que la densidad total no ofrece información suficiente para asegurar que el proceso de densificación se ha llevado a cabo de manera homogénea en toda la pieza. Las densidades se calcularon por el método de Arquímedes, en diferentes zonas de las piezas, durante el inicio, mitad y final de la fabricación para cada uno de los materiales. Si el proceso de prensado no es estable, los valores de las densidades cambian notablemente a lo largo de la fabricación, con lo cual los resultados posteriores sobre el producto estarían influenciados por un proceso no controlado o inestable y no podrían ser confirmados ni aplicables a la producción serie.

Además, dado que la morfología y la granulometría de las diferentes materias primas es muy similar, pues todas ellas nacen de polvos atomizados por agua, los diferentes factores que pueden afectar a las densidades de la pieza en verde se programaron idénticos para cada una de las mezclas.

Estos factores son:

- La velocidad de la zapata de llenado.
- Movimientos de utillaje durante el transporte.
- Velocidades y movimientos de los utillajes durante el proceso de compactación.
- Prensado superior.

Las densidades obtenidas en este paso de proceso para cada material se muestran en la Tabla 3. 7.

MATERIAL	DENTADO EXTERIOR cara superior prensado g/cm ³	DENTADO EXTERIOR cara inferior prensado g/cm ³	DENTADO INTERIOR g/cm ³	DENSIDAD PROMEDIO TOTAL g/cm ³
CrA+Cu	7,15±0,01	7,15±0,01	7,14±0,01	7,15±0,01
CrA+Ni	7,17±0,01	7,14±0,01	7,17±0,01	7,16±0,01
CrM	6,85±0,02	6,84±0,02	6,90±0,01	6,86±0,02
D AE	6,98±0,01	6,95±0,01	7,06±0,01	6,99±0,01

Tabla 3. 7. Densidades de prensado para cada tipo de material [27].

Los resultados indican que las densidades entre las distintas zonas de la pieza para cada material no presentan variaciones significativas, con lo cual se puede considerar que desde el punto de vista de la densidad, todo el proceso de prensado, desde el llenado a la extracción y especialmente el transporte de polvo, se realizó de manera correcta.

Los valores de densidad para el material D AE corresponden a los definidos para la producción serie. Los materiales CrA+Cu y CrA+Ni presentaron un comportamiento muy similar durante todo el proceso de prensado. Inicialmente, se realizaron ensayos con densidades mayores para estos dos materiales. Sin embargo, debido a la peor compresibilidad que ambos presentan comparados con el material D AE, las presiones de compactación obtenidas para estas densidades mayores resultaron elevadas, de modo que, para evitar riesgos en el utillaje o inestabilidad en el proceso de prensado, se decidió continuar con valores de densidad más bajos que garantizaran así un proceso de prensado estable y robusto. Dichos valores son los indicados en la Tabla 3. 7.

En cuanto al CrM, su comportamiento en prensado no puede compararse con el de ninguno de los otros materiales analizados. Al intentar aumentar la densidad, el proceso entra en inestabilidad: las presiones de compactación alcanzan valores peligrosos para garantizar la integridad del utillaje, las piezas presentan importantes defectos de compactación y no se alcanza estabilidad dimensional entre las diferentes piezas producidas. La explicación a este fenómeno se debe al hecho de que el CrM es 100% prealeado, con un contenido muy superior en cromo al de los materiales CrA+Cu y CrA+Ni, y con molibdeno igualmente prealeado. Este hecho, que garantiza unos excelentes resultados en algunas propiedades tras sinterizado, como puede ser la dureza, implica que en la fase polvo, la compresibilidad va a ser muy inferior a la de los otros materiales. Bajo presiones de compactación elevadas, lo que implica densidades también elevadas, el CrM soporta peor que otros materiales más compresibles los esfuerzos de compresión y se producen defectos de prensado, conocidos en la industria como grietas de laminación [40, 41].

Las presiones de compactación se muestran en la Tabla 3. 8.

MATERIAL	PRESIÓN DE COMPACTACIÓN MPa
CrA+Cu	850
CrA+Ni	890
CrM	770
D AE	510

Tabla 3. 8. Presión de compactación para cada tipo de material.

Capítulo 3. Materiales y Métodos.

Como se puede observar, los valores de los materiales CrA+Cu y CrA+Ni son similares. En cuanto al CrM, los valores de compactación son realmente altos si se tiene en cuenta que las densidades son sensiblemente inferiores a las de cualquier otro de los materiales comparados.

En general, durante el proceso de ajuste de densidades, la relación entre densidad y presión de compactación es una información clave para evaluar el riesgo al que están sometidos los utillajes de prensado. A medida que se aumenta el valor de la densidad, la fuerza de prensado aumenta, de modo lineal inicialmente y posteriormente de modo exponencial [42].

Para el CrA+Ni, se realizó un análisis detallado en cuanto a la relación densidad-presión de compactación durante el proceso de ajuste de este primer prensado. Una vez que se obtuvo la primera pieza con densidades uniformes, se procedió a aumentar la densidad observando la evolución de la presión de compactación. En el caso de la Tabla 3. 8, los valores corresponden a la media de la fabricación de 500 cubos sincronizadores en condiciones estables. A continuación, en la Tabla 3. 9, los valores de presión de compactación y densidades corresponden a cubos individuales, es decir, el valor de presión de compactación exacto para una pieza dada de la que se calcula a su vez la densidad.

DENSIDAD PROMEDIO TOTAL g/cm ³	PRESIÓN DE COMPACTACIÓN MPa
6,90	687
7,05	766
7,08	806
7,10	824
7,15	894

Tabla 3. 9. Correlación densidad-presión compactación CrA+Ni.

Estos valores se representan a continuación en la Figura 3. 7, junto con el ajuste a una función polinómica de grado 2.

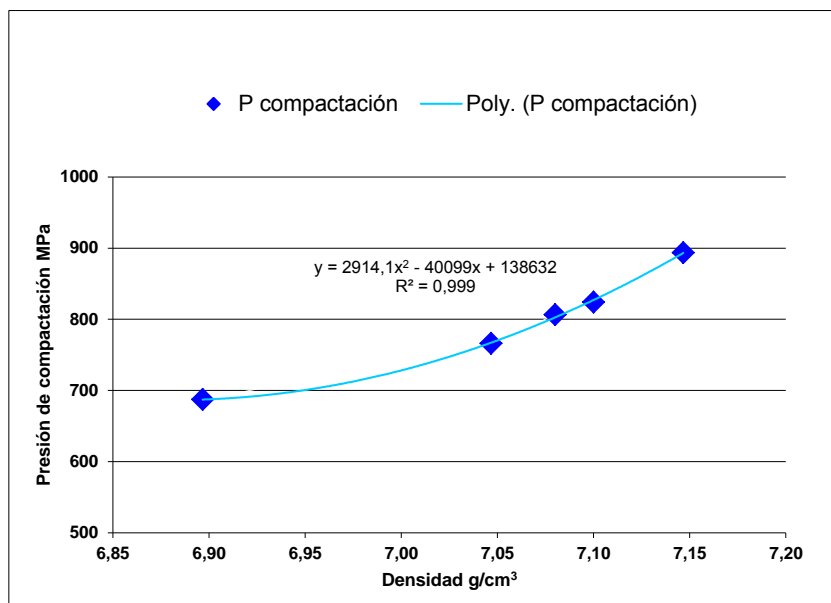


Figura 3. 7. Relación entre la presión de compactación del primer prensado y la densidad para el CrA+Ni.

a.2 “Springback” (recuperación elástica del compacto en verde).

Para comparar los datos de springback, se midió el diámetro menor del dentado de la matriz y el diámetro mayor del dentado del núcleo en dicho utillaje, que generan respectivamente el menor diámetro exterior y el mayor diámetro interior en los dentados del cubo sincronizador, y se compararon ambos valores, utillaje y pieza. Todas las mediciones de los cubos fueron realizadas con el mismo programa en una máquina de medición por coordenadas, en un laboratorio bajo condiciones controladas de humedad y temperatura. Una vez prensadas, las piezas se dejaron enfriar hasta comprobar que mantenían constante la temperatura. Los utillajes fueron medidos con programas específicos también en máquina de medición por coordenadas en el mismo laboratorio. Tanto en matriz como en núcleo, se realizaron mediciones en la zona de trabajo, 5 mm por encima y 5 mm por debajo de la misma para detectar posibles desgastes localizados que pudieran afectar a las dimensiones. En todos los casos las mediciones indicaron que no existía este tipo de desgastes.

El “springback” no sólo está influenciado por la compresibilidad del polvo y las densidades a alcanzar, sino también por la propia geometría de la pieza e incluso por el material con el que están contruidos los utillajes [43] especialmente la matriz. Debido a estos hechos, los datos mostrados en la Figura 3. 8 corresponden a una *foto fija* para un determinado instante de cada

uno de los materiales y, a igualdad de utillajes y geometrías, como sucede en este caso, no puede ser entendida sin tener en cuenta la densidad media para cada materia prima. Los datos se muestran en tanto por cierto respecto a la dimensión de matriz, para el “*springback*” exterior, y respecto a la del núcleo para el interior.

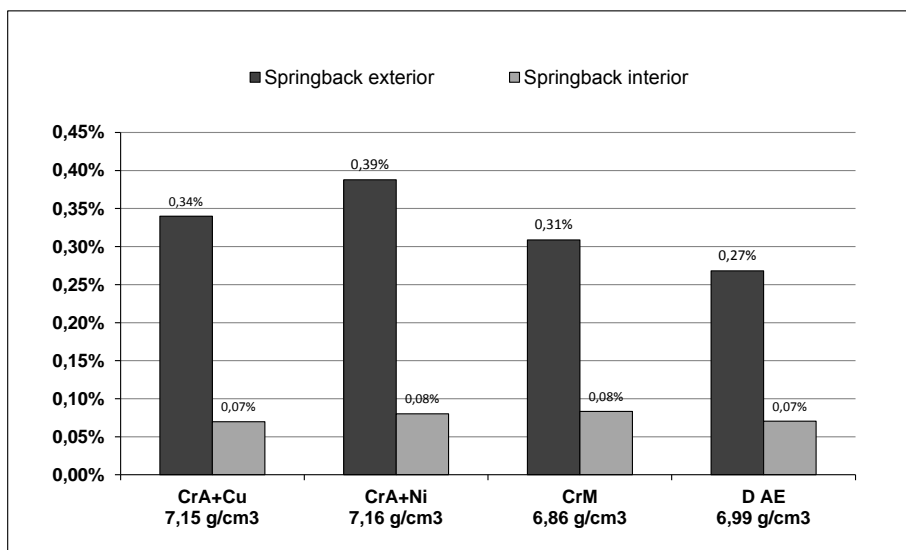


Figura 3. 8. “*Springback*” exterior e interior.

Como se puede observar, el “*springback*” de las dimensiones interiores es prácticamente el mismo para los cuatro tipos de material. Sin embargo, las variaciones en cuanto al exterior resultan significativas. Los materiales CrA+Cu y CrA+Ni muestran valores similares, si se tiene en cuenta que la densidad del CrA+Ni es ligeramente superior a la del CrA+Cu. El CrM, prensado con una densidad de 6,86 g/cm³, presenta valores altos, comparables al CrA+Cu, prensado este con densidades mucho mayores, con lo cual este análisis también confirma la peor compresibilidad de este material.

a.3 Factor de llenado.

Otro resultado del proceso de prensado de cubos sincronizadores, es la definición para cada material del factor de llenado. El factor de llenado define las posiciones del utillaje durante la etapa de llenado en función del tipo de material a prensar y de las densidades objetivo a alcanzar. Se calcula a través de la relación entre dicha densidad y la densidad aparente del material, y está por tanto relacionado también con la fluencia y la compresibilidad del mismo. Es por tanto un importante parámetro de proceso

para definir correctamente el paso de prensado. Los valores de este factor de llenado para cada tipo de material se muestran en la Tabla 3. 10.

MATERIAL	FACTOR DE LLENADO
CrA+Cu	2,48
CrA+Ni	2,48
CrM	2,46
D AE	2,29

Tabla 3. 10. Factor de llenado para cada tipo de material.

a.4 Comportamiento de los utillajes.

Los utillajes que participan en la compactación de los cubos nos son sólidos perfectamente rígidos, sino que tienen un componente elástico que depende, entre otros factores, de la propia geometría de cada utillaje y del material con el que estén contruidos. Para evitar posibles defectos que pueden aparecer en las piezas durante el prensado, es necesario asegurar que todas las superficies de los utillajes permanezcan siempre en contacto con la pieza durante todas las fases del proceso. Para conseguirlo, una vez que la etapa de prensado ha terminado, la prensa deja por ello de aplicar presión y la fase de extracción se inicia, es necesario restituir de modo artificial la compresión de los utillajes, de manera que las superficies recuperen las posiciones ideales correspondientes a las de los utillajes durante el prensado.

A igualdad de utillaje y prensa, como sucede durante la realización de estos ensayos, las diferencias en los valores de estas restituciones elásticas vienen definidos por el material a prensar y por las densidades a alcanzar en el producto prensado.

Durante el proceso de ajuste se observó que para los materiales CrA+Cu, CrA+Ni y CrM los valores de restitución elástica de los utillajes presentan valores sensiblemente mayores que para el material D AE. En la Tabla 3. 11, se muestran dichos valores.

MATERIAL	PRESIÓN COMPACTACIÓN MPa	DENSIDAD g/cm ³	RESTITUCIÓN ELÁSTICA UTILLAJE mm
CrA+Cu	850	7,15	0,65
CrA+Ni	890	7,17	0,65
CrM	770	6,86	0,65
D AE	510	6,99	0,35

Tabla 3. 11. Restitución elástica de los utillajes en función de la materia prima.

La restitución elástica para el material D AE, es la definida para la fabricación en serie. Con este mismo valor, es posible obtener piezas sin defectos de compactación tanto para el CrA+Cu, como para el CrA+Ni, pero siempre con densidades por debajo de 7 g/cm^3 . Al aumentar la densidad y tratándose de materiales parcialmente prealeados, es necesario aumentar este valor para obtener un producto correctamente prensado, tanto en densidad como en calidad de compactación. En el caso del material CrM, si la restitución elástica de los utillajes aplicada, fuera la misma que para el material D AE, no sería posible obtener piezas sin defectos de prensado, incluso con densidades de prensado en el entorno de $6.85\text{-}6.90 \text{ g/cm}^3$. Los valores obtenidos para el prensado de esta referencia con el material CrM son similares a los necesarios para otras referencias geométricamente parecidas al cubo sincronizador utilizado en la realización de estos ensayos, cuya fabricación en serie se lleva a cabo con el material D AE.

Los resultados de las restituciones elásticas de los utillajes son, por tanto, coherentes con el resto de los parámetros de proceso analizados para cada uno de los cuatro materiales con los que se fabricaron cubos sincronizadores.

b) Primer prensado de probetas de tracción.

b.1. Densidad y presión de compactación.

Las probetas de tracción fueron suministradas por Höganäs AB (Suecia), el fabricante de todas las materias primas analizadas en este trabajo. Además de los cuatro materiales con los que se fabricaron cubos sincronizadores, se prensaron también probetas de un quinto material, el CrA. El primer prensado se realizó a una presión de compactación de 600 MPa, para la cual las densidades alcanzadas para cada material fueron las que se indican en la Tabla 3. 12.

MATERIAL	DENSIDAD g/cm^3
CrA+Cu	7,01
CrA+Ni	7,02
CrM	6,94
D AE	7,13
CrA	6,99

Tabla 3. 12. Densidades de las probetas (primer prensado).

En el caso de la compactación de las probetas, la geometría de la pieza a prensar es sencilla y no resulta determinante para definir los movimientos y posiciones de los utillajes, ya que sólo se trabaja con matriz, un punzón

superior y otro inferior. Este hecho, junto con los valores de densidad alcanzados para una presión de compactación constante, demuestra que la compresibilidad de los materiales CrA+Cu y CrA+Ni es muy similar y ligeramente superior a la del material CrA. El material D AE, presenta la mejor compresibilidad y, de nuevo, se confirma que el material CrM es el más difícilmente compactable, es decir, el menos compresible, ya que para una misma presión de compactación, la densidad alcanzada es la menor de todos los materiales analizados.

b.2. Factor de compactación.

Dado que las probetas se prensaron a presión de compactación constante, es posible analizar la compresibilidad de cada uno de los materiales, calculando un factor de compactación que relaciona la presión de compactación con la densidad en probeta prensada (verde). Así, se observa que cuanto menor sea este parámetro, mayor es la compresibilidad del polvo. Este factor de compactación para los cinco materiales se representa en la Figura 3. 9:

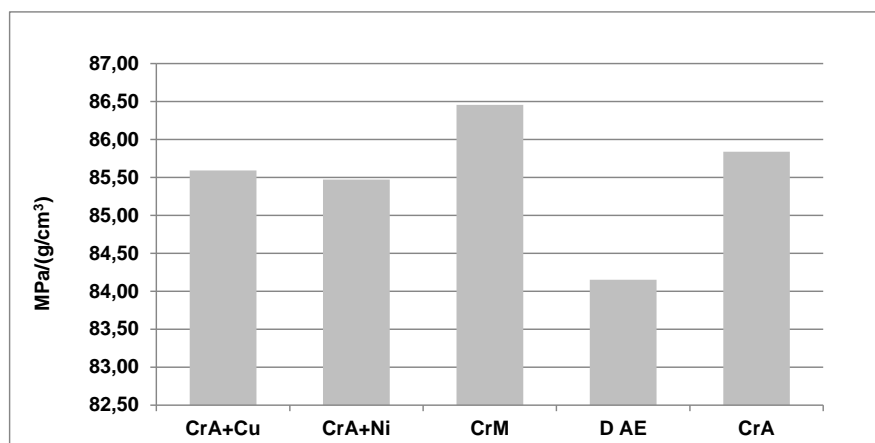


Figura 3. 9: Factor de compactación para cada uno de los cuatro materiales.

El material D AE, se confirma como el más compresible, ya que para una presión constante, obtiene el mínimo valor del factor de compactación.

El CrM, por el contrario, es el material con peor compresibilidad, ya que alcanza los valores más altos para dicho factor, lo que significa que para una presión de compactación constante, las densidades alcanzadas son las menores de los cinco materiales analizados.

Los materiales CrA+Cu y CrA+Ni presentan valores muy similares y algo menores que el material CrA, lo cual indica que la adición en forma de mezcla

Capítulo 3. Materiales y Métodos.

de polvo libre de cobre y níquel respectivamente mejora ligeramente la compresibilidad del polvo.

El primer prensado es común para todos los materiales y rutas de fabricación. A partir de este momento, los pasos de proceso varían en función de la ruta. Así, si el proceso es simple prensado-simple sinterizado (1P1S), tras el primer prensado se llevaría a cabo el sinterizado (único), mientras que si el proceso es doble prensado-doble sinterizado (2P2S), tras el primer prensado se realizaría el primer sinterizado.

3.4.2 Primer Sinterizado o Presinterizado (2P2S).

Una vez prensadas, las piezas, cubos y probetas, se presinterizaron en un horno de banda metálica, en atmósfera de N_2-H_2 , siguiendo las condiciones de proceso indicadas en la Tabla 3. 13.

Temperatura nominal del horno °C	Tiempo min	Relación H_2/N_2 %
825	45	10/90

Tabla 3. 13. Condiciones nominales de presinterizado.

La temperatura de este primer sinterizado tiene una fuerte influencia en las dimensiones del producto final [44] de ahí que para la realización de estos ensayos los parámetros de proceso se han mantenido constantes y en los valores estándar de la producción.

Las piezas se colocaron directamente sobre la cinta del horno, con la cara superior de prensado en contacto con la atmósfera. Para garantizar la estabilidad del proceso, todas ellas se presinterizaron en un horno trabajando en condiciones estables, junto con producción en serie, es decir, a horno lleno.

Para evaluar el grado de difusión de carbono y el crecimiento de los puentes de sinterización alcanzados durante esta etapa del proceso, se realizaron las micrografías que se muestran en la Figura 3. 10 sobre cubos sincronizadores [36].

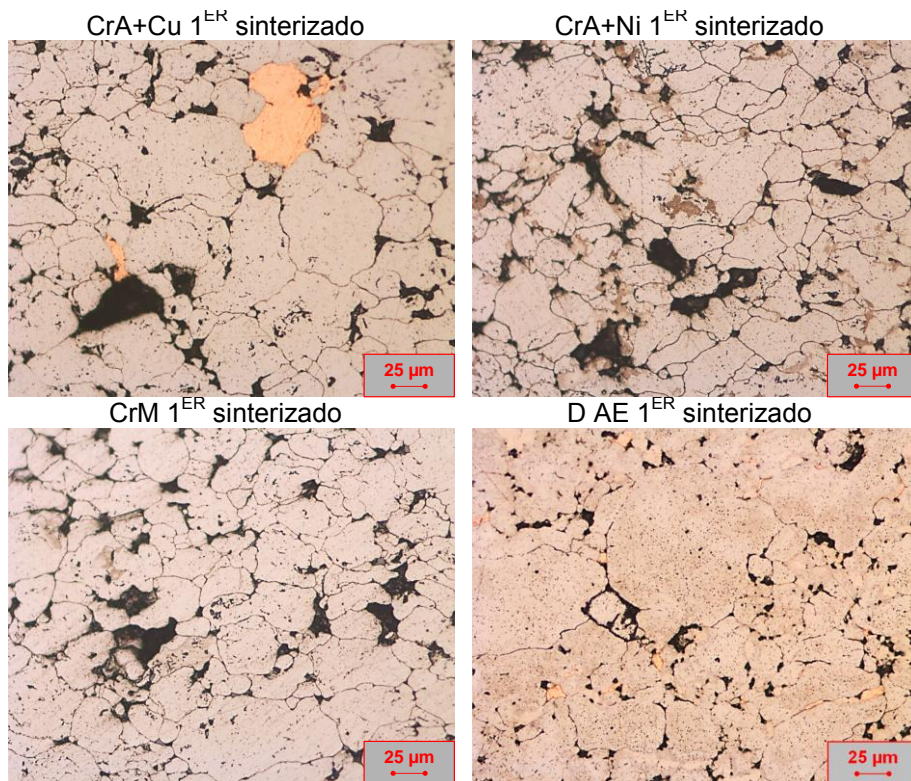


Figura 3. 10. Microestructura para cada uno de los materiales tras el primer sinterizado (cubos).

Para los materiales CrA+Cu y CrA+Ni, es posible observar que tras este primer sinterizado no existe difusión de carbono en las partículas de polvo de hierro (CrA). Además, los bordes entre las partículas de polvo son claramente visibles, no detectándose crecimiento de cuellos de sinterización, aunque por la distribución de los poros, sí se puede prever cuáles serán las zonas en las que los cuellos tendrán mayor grosor tras el sinterizado. Para el CrA+Cu, el cobre no ha difundido, dado que la temperatura de este primer sinterizado es más baja que el punto de fusión de este material. Tanto el níquel como el cobre son elementos gammágenos, lo que implica que tienden a bajar la temperatura de austenización favoreciendo la difusión de carbono [45].

La microestructura para el material CrM no es muy diferente. A pesar de tener un mayor contenido en aleantes, tampoco se producen fenómenos de crecimiento de cuellos de sinterización ni de difusión de carbono.

En el material D AE tampoco se observa cuellos de sinterizado, pero las fronteras entre las partículas no están tan claramente definidas como en los materiales con cromo. Dado que tampoco se observa difusión de carbono,

este hecho puede deberse a que la capa de óxidos que rodea las partículas de este material es mucho menos significativa que la que se genera al atomizar materiales con cromo prealeado. Como tampoco se alcanzan condiciones para comenzar los fenómenos de reducción de estas capas de óxidos, las juntas de grano de los materiales con cromo son más llamativas y claramente identificables, sin que ello signifique que para el material D AE se hayan formado cuellos de sinterizado tras este primer tratamiento. Es posible también observar la gran diferencia granulométrica entre el tamaño del cobre de este material y el añadido en el material CrA+Cu.

3.4.3 Segundo prensado (2P2S).

Este paso de proceso sólo se lleva a cabo cuando el proceso incluye dos prensados y dos sinterizados, (2P2S).

a) Segundo prensado de cubos sincronizadores.

a.1 Densidad y presión de compactación.

Como ya se ha comentado anteriormente, uno de los objetivos de esta tesis es comprobar el comportamiento de materiales con cromo en atmósferas de sinterizado de endogás. Debido a ello, se definió como prioritario conseguir densidades lo más altas posibles para aumentar el porcentaje de porosidad cerrada, tanto en el primer como en el segundo prensado, pero manteniendo siempre las presiones de compactación dentro de límites factibles para la fabricación en serie. Este segundo prensado se llevó a cabo en una prensa hidráulica con el fin de ajustar las densidades y dimensiones del producto final. En este caso, el utillaje está formado por un punzón superior, un punzón inferior, matriz y núcleo.

En el primer prensado, se observó que el límite de la densificación no fue definido sólo por la presión de compactación, sino por la propia procesabilidad de los materiales con cromo, cuyo comportamiento al elevar las densidades en verde resultó ser muy inestable, produciendo piezas con importantes defectos estructurales. En el caso del segundo prensado sucede algo muy similar: al elevar la presión de compactación, incluso para valores bajos en comparación con los utilizados para la fabricación de serie (material D AE), las piezas presentan importantes fisuras en la parte superior del dentado exterior para todos los materiales con cromo prealeado. En el caso del material CrM además, valores altos de densificaciones producen delaminaciones debido a la peor compresibilidad del polvo. En la Tabla 3. 14, pueden observarse los valores de las densidades medias y las presiones de compactación para este segundo prensado por cada tipo de material.

Capítulo 3. Materiales y Métodos

MATERIAL	DENSIDAD PROMEDIO g/cm ³	PRESIÓN COMPACTACIÓN MPa
CrA+Cu	7,25 ±0,01	380
CrA+Ni	7,27 ±0,01	340
CrM	7,03 ±0,02	320
D AE	7,19 ±0,01	680

Tabla 3. 14. Densidades y presiones de compactación del segundo prensado (cubos) para cada tipo de material.

La Figura 3. 11 muestra de manera resumida para cada material, las presiones de compactación de los cubos sincronizadores en cada paso de prensado y las densidades alcanzadas. El diferente comportamiento de los materiales con elementos prealeados (CrA+Cu, CrA+Ni y CrM) frente al material con elementos aleados por difusión (D AE) se comprueba al observar que la presión de compactación en primer prensado frente al segundo prensado es mayor para los primeros y menor para el segundo, mientras que en el segundo prensado sucede justo lo contrario.

En el caso de material CrM, incluso después de un tratamiento de recristalización como es el primer sinterizado, el material no consigue aumentar su deformabilidad, de modo que las presiones de compactación que puede soportar son menores que las de los otros materiales.

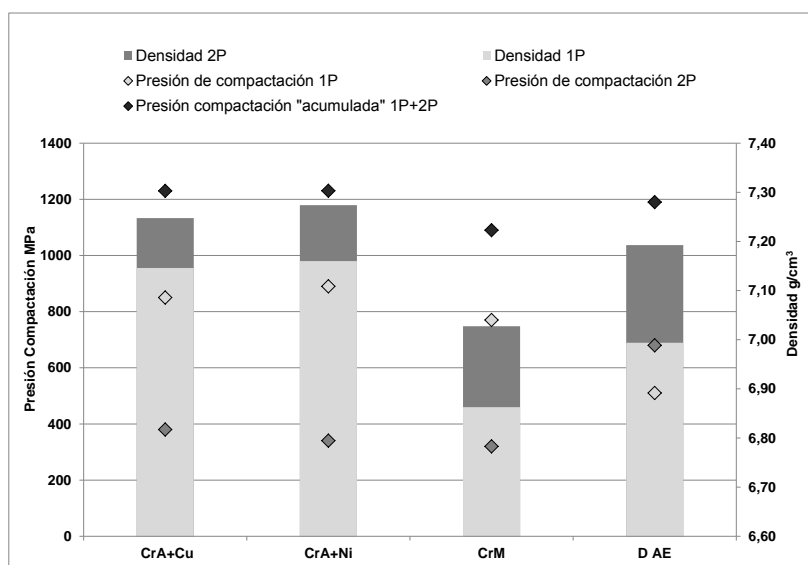


Figura 3. 11. Presiones de compactación y densidades para cada material en cada paso de prensado, PP (primer prensado) y RP (segundo prensado).

b) Segundo prensado de probetas de tracción.

b.1. Densidad y presión de compactación.

El segundo prensado de las probetas se llevó a cabo en las instalaciones del proveedor de las materias primas, Höganäs AB (Suecia). Con el fin de poder comparar los resultados de los ensayos de tracción, se decidió que la densidad del segundo prensado fuera la misma para todas las probetas, definiendo para ello como densidad objetivo 7,2 g/cm³. En la Tabla 3. 15 pueden encontrarse los valores de la densidad y de la presión de compactación para las probetas de tracción tras este segundo prensado.

MATERIAL	DENSIDAD PROMEDIO TOTAL g/cm ³	PRESIÓN COMPACTACIÓN MPa
CrA+Cu	7,20	400
CrA+Ni	7,19	400
CrM	7,19	470
D AE	7,21	400
CrA	7,20	420

Tabla 3. 15. Densidades del segundo prensado (probetas) para cada tipo de material.

Una vez obtenidos los resultados de densidades y presiones de compactación para cada material en los distintos procesos de prensado, se podría crear, para cada uno de ellos un mapa de distribución de densidades en función de ambas presiones de compactación, similar al descrito en el Capítulo 2, Figura 2.7 [46].

3.4.4 Segundo sinterizado (2P2S).

El segundo sinterizado se lleva a cabo en la ruta de proceso doble prensado-doble sinterizado. En el caso del sinterizado en atmósfera de endogás, todo el producto procesado procede de esta ruta de proceso. Sin embargo, en el caso de la atmósfera N₂-H₂, se sinterizaron piezas tanto de proceso doble, como de proceso simple prensado-simple sinterizado.

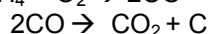
a) Atmósfera de endogás (2P2S).

Para llevar a cabo este sinterizado, se utilizó un horno de cinta de acero, abierto. Con atmósfera de endogás generada a partir de gas natural, en una relación m³ aire/ m³ gas de 2,38, según las reacciones (relación O₂-N₂ en aire, 21%-79%):

Reacción 3. 1



Reacción 3. 2



El potencial carburante de la atmósfera corresponde a 0.7%C, y el calentamiento se realizó a través de quemadores de gas natural encapsulados.

Este sinterizado va acompañado de un “*sinter-hardening*” o enfriamiento forzado, ya que inmediatamente después del sinterizado, se realiza un proceso de templado en el mismo horno que proporciona las propiedades dimensionales y de material prácticamente finales.

Las condiciones de proceso que se muestran en la Tabla 3. 16.

Temperatura °C	Tiempo min	Relación aire-gas natural %	Velocidad enfriamiento °C/s
1125	25	75/25	1-1,5

Tabla 3. 16. Condiciones del segundo sinterizado en atmósfera de endogás.

b) Atmósfera de N₂-H₂ (1P1S ó 2P2S).

Los productos sinterizados en este tipo de atmósferas pueden provenir de la ruta de proceso doble (2P2S) o simple (1P1S).

En este caso, la atmósfera de sinterización estuvo compuesta por nitrógeno e hidrógeno en relación 90%-10%. El equipo utilizado es un horno semicerrado y con tracción sobre rodillos, en el que el proceso de quemado de lubricante se realiza en una primera zona del horno con cierto potencial oxidante y que está separada de la zona de sinterización y de la de termochoque por esclusas que garantizan la calidad de la atmósfera en estas dos zonas. Al igual que el sinterizado en endogás, el proceso incluye enfriamiento forzado y tras éste se lleva a cabo un recocido para la eliminación de tensiones. El valor del punto de rocío del horno se situó en -24°C en la zona de sinterizado, lo que indica una concentración de oxígeno en la atmósfera del horno de $3 \cdot 10^{-20}$ ppm [47].

La sinterización a alta temperatura se realizó en un horno de viga galopante.

En la fabricación de cubos sincronizadores (procesos de “*sinter-hardening*”), la velocidad de enfriamiento define prácticamente las propiedades finales del material [48]. En ocasiones se realizan tratamientos posteriores que sí pueden modificar totalmente las microestructuras y propiedades del material generadas durante el sinterizado (plasmanitridos, endurecimientos por inducción, carbonitrurados) pero en el caso de los ensayos realizados en este trabajo, no se ha llevado a cabo ninguno de estos tratamientos. Las propiedades tras el sinterizado sólo se verán afectadas por posteriores revenidos de alivio de tensiones que tendrán influencia en las características

Capítulo 3. Materiales y Métodos.

del mismo y que, en función de las condiciones de proceso, pueden modificar de forma sustancial la microestructura y las propiedades del material [49]. Además de definir las propiedades mecánicas del material, la velocidad de enfriamiento tiene una gran influencia en las dimensiones de las piezas fabricadas [50], siendo esta mayor cuanto mayor es el contenido de elementos de aleación. En el caso de los materiales prealeados con cromo, se ha observado que las dimensiones dependen fuertemente de las condiciones de enfriamiento [38, 51], y debido a este hecho se han realizado un conjunto de ensayos destinados a evaluar este efecto desde varios puntos de vista, incluido el dimensional. Para ello se han sinterizado cubos sincronizadores, producidos con cada una de las materias primas, procesados según la ruta 1P1S en atmósfera de N_2-H_2 , variando sólo las condiciones de la velocidad de enfriamiento.

Por otra parte, la modificación de las propiedades del material cuando se realizan sinterizados a alta temperatura ha sido confirmada por numerosos estudios [51, 52]. Por ello se realizó un ensayo sinterizando probetas de tracción en atmósfera de N_2-H_2 , por encima de los $1200^{\circ}C$.

Las probetas ensayadas corresponden al proceso 1P1S, es decir, prensadas a 600 MPa.

La Tabla 3. 17 muestra las condiciones de sinterizado en atmósfera N_2-H_2 .

Temperatura $^{\circ}C$	Tiempo min	Relación H_2/N_2 %	Velocidad enfriamiento $^{\circ}C/s$
1125	25	10/90	> 3

Tabla 3. 17. Condiciones del sinterizado en atmósfera N_2-H_2 .

Para los ensayos de cubos sincronizadores procesados según 1P1S variando las condiciones del velocidad de enfriamiento, las condiciones de sinterizado fueron las que se indican en la Tabla 3. 18.

Temperatura $^{\circ}C$	Tiempo min	Relación H_2/N_2 %	Velocidad enfriamiento $^{\circ}C/s$
1135	40	10/90	1-1,5
			2-2,5
			> 3

Tabla 3. 18. Condiciones de sinterizado variando las condiciones de la velocidad de enfriamiento.

Las probetas de tracción sinterizadas por encima de $1200^{\circ}C$ fueron procesadas según las condiciones de la Tabla 3. 19.

Temperatura °C	Tiempo min	Relación H ₂ /N ₂ %	Velocidad enfriamiento °C/s
1220	40	10/90	> 5

Tabla 3. 19. Condiciones de sinterizado probetas tracción a alta temperatura.

En el caso de este sinterizado a alta temperatura, se realizaron inyecciones de metano para evitar descarburación superficial debido a la interacción de las condiciones de proceso: por una parte alta temperatura, y por otra atmósfera de sinterización N₂-H₂ cuyo valor de punto de rocío se situó en las zonas de sinterizado y termochoque en -37°C, equivalente a $2 \cdot 10^{-22}$ ppm de oxígeno en la atmósfera [47]. La cantidad de metano fue de 200 l/hora.

c) Recocido alivio de tensiones.

Este proceso se llevó a cabo para todas las rutas de fabricación, tanto en cubos como en probetas.

Tras este sinterizado, las piezas se sometieron a un proceso de recocido para rebajar las tensiones en el material generadas por el choque térmico. Tres de los cuatro materiales comparados parten de un polvo 100% aleado: los materiales CrA+Cu y Cr+Ni, prealeados con un 1,8% de cromo, a los que se añade un 1% de cobre y un 1% de níquel respectivamente; el material CrM, es un prealeado de cromo (3%) y molibdeno (0,5%). En estos materiales, el recocido antitensiones resulta clave para definir las propiedades finales del material [49], relajando las tensiones internas ocasionadas por la transformación martensítica. Con el fin de comparar las mismas condiciones de procesado para cada uno de los cuatro materiales, también el material D AE, fue sometido a este tratamiento, a pesar de que dado que los elementos de aleación se encuentran aleados por difusión, las tensiones internas generadas durante el temple son menores que para los materiales prealeados para una misma velocidad de enfriamiento.

En este caso, el tratamiento se hizo en un horno abierto, sin atmósfera protectora (al aire) e inmediatamente después del sinterizado.

Las condiciones de este tratamiento se indican en la Tabla 3. 20:

Temperatura °C	Tiempo min
190	20

Tabla 3. 20. Condiciones del recocido de alivio de tensiones.

Capítulo 3. Materiales y Métodos.

El recocido antitensiones es el último paso de proceso en la fabricación de muestras. En el caso de los ensayos realizados con los cuatro materiales que se comparan en esta tesis, el proceso de fabricación serie no incluye ningún tratamiento de protección antioxidación, sino que las piezas se suministran a cliente simplemente sinterizadas (*“as sintered”*).

Bibliografía

1. HÖGANÄS_AB, *Polvos de Hierro y Acero Höganäs para Componentes Sinterizados* 2004.
2. <http://www.netafimusa.com/files/literature/wastewater/Mesh-vs-Micron.pdf> (2012).
3. ALZATI, L., GILARDI, R., ZÜRCHER, S., POZZI, G., FONTANA, S., *How to pick a winner when choosing a PM graphite*. Metal Powder Report Nov, 2010. 65: p. 32-36.
4. ALZATI, L., GILARDI, R., ZÜRCHER, S., *Guidelines for Optimal Selection of Graphite Type for PM Parts Production*. Proceedings of PM World Congress, Florencia (Italia), 2010. Publicado en CD-ROM, ISBN: 978-1-899072-19-4.
5. DANNINGER, H., FRAUENDIENST, G., STREB, K-D., RATZI, R., *Dissolution of different graphite grades during sintering of PM steels*. Materials Chemistry and Physics, 2001. 67: p. 72-77.
6. CHASOGLOU, D., HRYHA, E., NYBORG, L., *Oxide Distribution in Prealloyed Water Atomized Steel Powder*. Proceedings of PM World Congress, Florencia (Italia), 2010. Publicado en CD-ROM, ISBN: 978-1-899072-19-4.
7. CHASOGLOU, D., HRYHA, E., NYBORG, L., *Surface Interactions During Sintering of Chromium-alloyed PM Steels in Different Atmospheres*. Proceedings of PM World Congress, Florencia (Italia) 2010. Publicado en CD-ROM, ISBN: 978-1-899072-19-4.
8. DANNINGER, H., GIERL, C., KREMEL, S., LEITNER, G., JAENICKE-ROESSLER, K., YU, Y., *Degassing and Deoxidation Processes during Sintering of Unalloyed and Alloyed PM Steels*. Powder Metallurgy Progress, 2002. 2: p. 125-140.
9. ORTIZ, P., PEÑUELA, J.S., GAMBA, O., MORENO, S., *Reduction Kinetics of Oxides in PM Steels*. Proceedings of PM World Congress, Florencia (Italia), 2010. Publicado en CD-ROM, ISBN: 978-1-899072-19-4.
10. HRYHA, E., NYBORG, L., *Oxide Transformation During Sintering Of Prealloyed Water Atomized Steel Powder*. Proceedings of PM World Congress, Florencia (Italia), 2010. 2: p. 268-275.
11. Sinterstahl-Asturias., *Plan de Control 5737*. Documento confidencial sistema de calidad SSA, 2003.
12. HÖGANÄS_AB, *Intralube E Your new powder mix for excellent lubrication*. 2009.
13. St-LAURENT, S., THOMAS, Y., AZZI, L., *High Performance Lubricants for Demanding PM Applications*. MPIF/APMI International Conference of Powder Metallurgy & Particulate Materials, MPIF, 2006. 3: p. 1-13.
14. KNUTSSON, P., OLSSON, K., LARSSON, M., DAHLBERG, M., *Solutions for High Density PM Components*. Proceedings of PM

Capítulo 3. Materiales y Métodos.

- World Congress, Florencia (Italia), 2010. Publicado en CD-ROM, ISBN: 978-1-899072-19-4.
15. AHLIN, A., AHLQVIST, A., LITSTRÖM, O., *Newly Developed Lubricants for High Performance Metal Powder Mixes*. Proceedings Euro PM Congress, Mannheim (Alemania), 2008. 3: p. 205-210.
 16. SS-EN ISO 3923-1: 2010. *Metallic Powders. Determination of apparent density. Part 1: Funnel method (ISO 3923-1:2008) (Swedish Standard)*.
 17. SS-EN ISO 4490: 2008. *Metallic Powders. Determination of flow rate by means of a calibrated funnel (Hall flowmeter) (ISO 4490: 2008) (Swedish Standard)*.
 18. SS-EN ISO 3927: 2011. *Metallic Powders, excluding powders for hardmetals. Determination of compressibility in uniaxial compression (ISO 3927: 2008) (Swedish Standard)*.
 19. UNE-EN 10002-1:2002. *Materiales metálicos. Ensayos de tracción. Parte 1: Método de ensayo a temperatura ambiente*.
 20. ABDOOS, H., KHORSAND, H., SHAHANI, A.R., *Fatigue behavior of diffusion bonded powder metallurgy steel with heterogeneous microstructure*. Materials and Design, 2009. 30: p. 1026-1031.
 21. LINDQVIST, B., *Influence of Microstructure and Porosity on Fatigue Properties of Sintered Steels*. Modern Developments in Powder Metallurgy. MPIF, 1988. 21: p. 67-82.
 22. WANG, W.-F., *Effect of alloying elements and processing factors on the microstructure and hardness of sintered and induction-hardened Fe-C-Cu alloys*. Materials Science and Engineering A, 2005. 402: p. 92-97.
 23. DIN 5480-1. *Splined connections with involute splines based on reference diameters*. 2006.
 24. ISO 9556 1989: *Steel and iron -- Determination of total carbon content -- Infrared absorption method after combustion in an induction furnace*.
 25. ASTM E1019-02 *Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel and in Iron, Nickel, and Cobalt Alloys*.
 26. ZHAO, C., JAIN, M.K., BRUHIS, M., LAWCOCK, R., *An integrated study of die powder fill, transfer and compaction process using digital image correlation method*. Powder Technology, 2011. 208: p. 225-230.
 27. DIN 30911: 1990. *Sintermetalle; Sint-Prüfnormen; Prüfung der Sinterdichte, der offenen Porosität und des Tränkstoffgehaltes*.
 28. ASTM B311 - 08 *Standard Test Method for Density of Powder Metallurgy (PM) Materials Containing Less Than Two Percent Porosity*.
 29. *Densidad del agua en función de la temperatura. (P externa= 1 atm)*. www.vaxasoftware.com (2012).

30. ZENGER, D.C., CAI, H., *Common Causes of Cracks in P/M Compacts*. The International Journal of Powder Metallurgy, 1998. 34: p. 33-52.
31. ISO 4498: 2010. *Sintered metal materials, excluding hardmetals -- Determination of apparent hardness and microhardness*.
32. ISO 2740:2009 *Sintered metal materials, excluding hardmetals -- Tensile test pieces*.
33. EN 10002-1:2002. *Tensile testing of metallic materials. Method of test at ambient temperature*.
34. UNE-EN ISO 9227:2007. *Ensayos de corrosión en atmósferas artificiales. Ensayos de niebla salina (ISO 9227:2006)*
35. GONZALEZ, C., *Estudio para la detección de grietas en piezas pulvimetalúrgicas en verde*. Universidad de Oviedo. Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón. Master en Ingeniería Mecánica. Diseño, Construcción y Fabricación, 2011.
36. LEPERA, F.S., *Improved etching technique to emphasize martensite and bainite in high strength dual-phase steel*. Journal of Metals, 1980. 32: p. 38-39.
37. CRISTOFOLINI, I., RAO, A., MENAPACE, C., MOLINARI, A., *Influence of sintering temperature on the shrinkage and geometrical characteristics of steel parts produced by powder metallurgy*. Journal of Materials Processing Technology, 2010. 210: p. 1716-1725.
38. CHAGNON, F., OLSCHESKI, G., ST-LAURENT, S., *Effects of Product and Process Parameters on Dimensional Stability of Sinter Hardened Materials*. Proceedings Euro PM Congress, Niza (Francia), 2001. 4: p. 230-235.
39. http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/ellingham.php (2012).
40. AGUDÍN, A., BLANCO, J., GARCÍA, P., *Mejora de las condiciones de prensado de la referencia 5837*. Informe confidencial Sinterstahl Asturias., 2007.
41. AGUDÍN, A., BLANCO, J., GARCÍA, P., *Condiciones de proceso Astaloy Cromo*. Informe confidencial Sinterstahl Asturias, 2002.
42. DLAPKA, M., DANNINGER, H., GIERL, C., LINDQVIST, B., *Defining the pores in PM components*. Metal Powder Report, 2010. 65: p. 30-33.
43. AGUDÍN, A., BLANCO, J., GARCÍA, P., *ILA 365: Comparación del comportamiento dimensional de un cubo sincronizador en función del material de la matriz de prensado*. Informe confidencial Sinterstahl Asturias, 2004.
44. GARCÍA, P., CAMPOS, M., TORRALBA, J.M., *Dimensional consistency achieved in high-performance synchronizing hubs*. Revista de Metalurgia 2013. 49: p. 55-64.
45. PERO-SANZ ELORZ, J.A., *Ciencia e Ingeniería de Materiales*, ed. S.L. Dossat-2000. 2006. 673.
46. HÖGANÄS_AB, *Re-pressing, Coining and Sizing. Chapter 7*. p. 7-5.

Capítulo 3. Materiales y Métodos.

47. Messer_Griesheim_GmbH_Industriegase_Abteilung, *Umrechnung Sondenspannung /Sauerstoffwert%/Sauerstoffwert ppm. Sondergase.*
48. LINDSLEY, B., FILLARI, G., MURPHY, T., *Effect of composition and cooling rate on physical properties and microstructure of prealloyed P/M steels.* Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, compiled by C.Ruas and T.A. Tomlin, Metal Powder Industries Federation, 2005. 10: p. 10-353.
49. CHAGNON, F., GAGNÉ, M., *Effect of Tempering Temperature on Mechanical Properties and Microstructure of Sinter Hardened Materials.* Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, MPIF, Princeton, 1999. 7: p. 205-216.
50. MAROLI, B., BERG, S., THORNE, P., ENGSTRÖM, U., *Sinter-Hardening and Heat Treatment of Materials based on Astaloy CrM.* Advances in Powder Metallurgy&Particulate Materials, published by MPIF, 2003. 5: p. 5-19.
51. ACTIS GRANDE, M., BIDULSKÝ, R., BIDULSKÁ, J., FORNO, I., *Effect of Processing Conditions on the Wear Behaviour of Prealloyed Sinteres Steels Fe 8Cr-Mo) with Addition of Cu and C.* Powder Metallurgy Progress, 2011. 11: p. 51-61.
52. CAMPOS, M., *Nuevos Aceros Sinterizados de Baja Aleación al Cr-Mo: Sinterabilidad, Comportamiento Mecánico y Tribológico, Tratamientos Térmicos y Termoquímicos.* . Tesis Doctoral. Departamento de ciencia de materiales e ingeniería metalúrgica. Universidad Carlos III de Madrid, 2002.

CAPÍTULO 4.

Obtención de probetas de alta densidad. Efecto de la atmósfera y temperatura de sinterización

4.1. Análisis químico.	98
4.1.1 Análisis del contenido carbono en pieza final sinterizada.	98
4.1.2 Análisis del contenido de oxígeno.	99
4.2. Propiedades físicas.	101
4.2.1 Densidad.	101
4.2.2 Propiedades dimensionales.	103
4.3. Propiedades mecánicas.	106
4.3.1 Dureza.	106
4.3.2 Ensayo tracción.	108
4.4. Metalografía.	111
4.4.1 Porosidad.	111
4.4.2 Microestructuras.	113
4.5. Conclusiones parciales.	117
Bibliografía	120

CAPÍTULO 4. OBTENCIÓN DE PROBETAS DE ALTA DENSIDAD. EFECTO DE LA ATMÓSFERA Y TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN

El objetivo del presente capítulo es el de evaluar la factibilidad de rutas alternativas de fabricación en probetas de tracción para los nuevos materiales CrA+Cu y CrA+Ni, y compararlo con las dos calidades CrM y D AE. Para ello, las probetas se procesan, tanto en proceso simple prensado-simple sinterizado (1P1S) como en proceso doble prensado-doble sinterizado (2P2S), realizando además los sinterizados en dos tipos de atmósferas de sinterización, N₂-H₂ y endogás, y diferentes temperaturas de sinterización (1125°C ó 1220°C) en el caso de la atmósfera N₂-H₂.

Las velocidades de enfriamiento también varían en función del proceso de sinterizado: 1-1,5°C/seg para la sinterización en endogás, >3°C/seg para la sinterización en N₂-H₂ a baja temperatura (1125°C) y > 5°C/seg para la sinterización en N₂-H₂ a alta temperatura (1220°C).

Este estudio inicial se realiza sobre probetas de tracción porque en este caso el efecto que la geometría de la pieza a prensar puede tener sobre los procesos de prensado queda así minimizado: no existen diferentes columnas de polvo, las densificaciones se llevan a cabo de manera más uniforme y las geometrías de los utillajes, mucho más sencillas que las de otros productos, tiene menor influencia en el proceso de prensado.

Los resultados obtenidos se muestran de manera que la evolución de las características analizadas pueda ser analizada en función de los distintos pasos de proceso.

4.1. Análisis químico.

4.1.1 Análisis del contenido carbono en pieza final sinterizada.

A continuación, en la Figura 4. 1, se muestra la evolución de carbono desde pieza prensada (PP “primer prensado”) hasta pieza final sinterizada para cada uno de los cinco materiales, en función de la ruta de procesado, incluyendo la sinterización a alta temperatura.

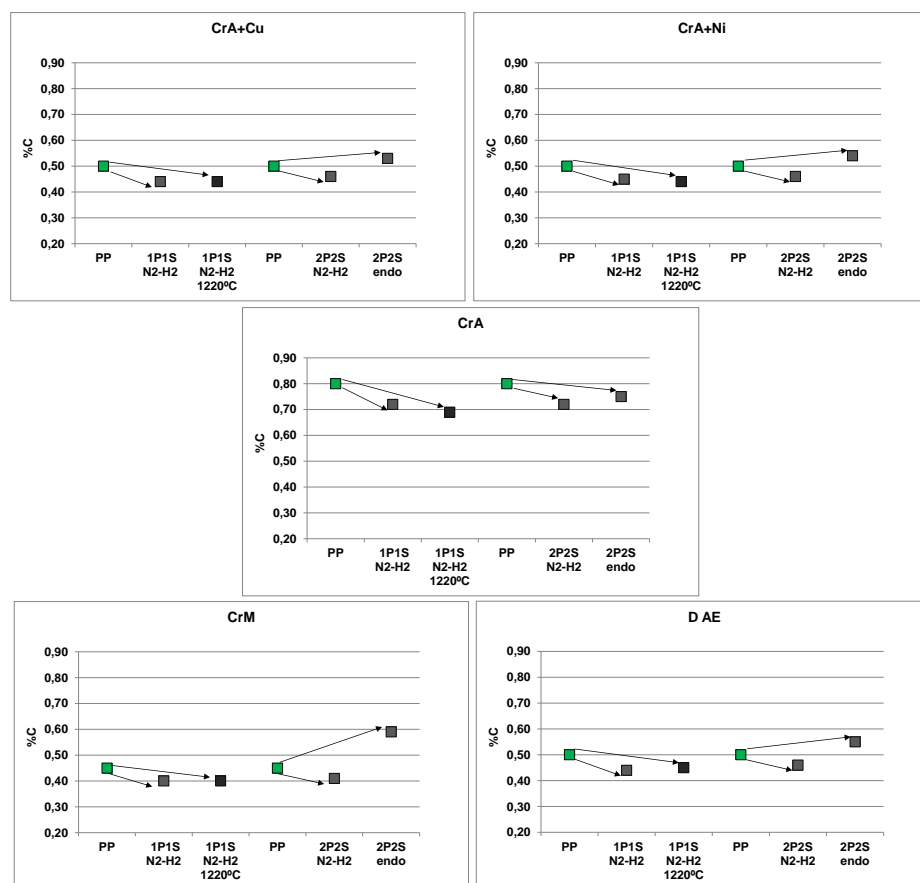


Figura 4. 1. Evolución del contenido de carbono en función de la ruta de procesado y de la atmósfera de sinterización.

En general, puede decirse que no se observan diferencias significativas para el contenido de carbono en pieza final al comparar los procesos de paso simple (1P1S) y paso doble (2P2S) en atmósfera de N_2-H_2 .

La evolución del contenido de carbono para los materiales CrA+Cu, CrA+Ni y D AE, resulta muy similar: todos ellos parten de una misma concentración de grafito en la mezcla de polvo, 0,5%, presentan descarburación en las atmósferas de N_2-H_2 y carburación en la atmósfera de endogás. De todos modos, dicha variación de carbono resulta poco significativa, no alcanzando el 0,1%, tanto en la descarburación como en la carburación. Las adiciones de metano realizadas en el sinterizado a alta temperatura, 1220°C y atmósfera N_2-H_2 , hacen que la descarburación en estas condiciones de proceso se mantenga en los mismos niveles que a baja temperatura (1120°C).

Para el material CrA, la mezcla de polvo inicial incluía un 0,8%C. La descarburación que se produce en los procesos de sinterizado en atmósfera de N_2-H_2 es ligeramente superior a la del resto de los materiales.

El material CrM, se comporta de modo similar a los materiales anteriores para las atmósferas de N_2-H_2 , tanto para baja como para alta temperatura. Sin embargo, la carburación alcanzada al sinterizar con atmósfera de endogás, es más significativa. Mientras para dichos materiales está en el entorno del 0,05%, para el CrM alcanza el 0,15%. El potencial de carburación teórico de la atmósfera del horno de sinterizado con atmósfera de endogás fue de 0,7% carbono, según los datos indicados por los controladores del horno durante el sinterizado.

Para explicar la razón de la mayor carburación del material CrM, en atmósfera de endogás, es necesario ampliar el análisis de los resultados e incluir en el mismo los datos de contenido de oxígeno en las muestras finales sinterizadas.

4.1.2 Análisis del contenido de oxígeno.

El contenido de oxígeno para cada material en función de la ruta de fabricación se muestra en la Figura 4. 2.

Los materiales cuyo polvo base es CrA (CrA+Cu, CrA+Ni y CrA) presentan una reducción significativa del contenido en oxígeno desde la mezcla de polvo a pieza final sinterizada cuando el sinterizado se lleva a cabo en atmósferas de N_2-H_2 . En el caso de la sinterización a alta temperatura, estos valores son similares a los alcanzados por el material D AE (material sin cromo), incluso para el material CrM.

Los materiales CrA+Cu y CrA+Ni, en el caso de la sinterización en atmósfera de endogás, presentan un leve aumento en el contenido final de oxígeno frente al de la mezcla de polvo. Sin embargo, en este caso el comportamiento

Capítulo 4. Probetas de tracción de alta densidad.

más dispar corresponde al material CrM, cuyo contenido en oxígeno en pieza final sinterizada casi triplica al de la mezcla de polvo.

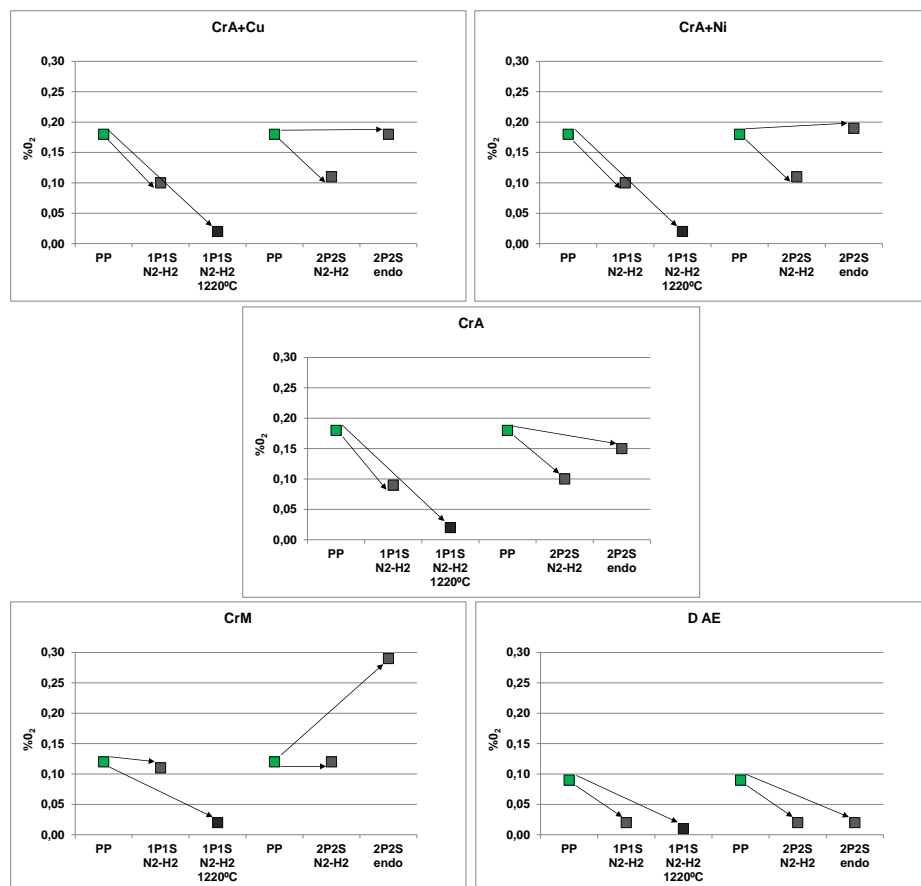
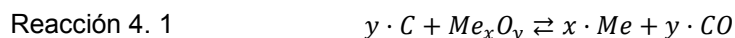


Figura 4. 2. Evolución del contenido de oxígeno en función de la ruta de procesado y de la atmósfera de sinterización. (PP=primer prensado).

La razón de este comportamiento, así como del mayor contenido en carbono, se debe a la composición química de este material, cuyo contenido en Cr es 3%, frente a 1,8% presente en los otros tres materiales con cromo analizados. Debido a este mayor contenido en cromo, la cantidad de óxidos iniciales presentes en el material, es también mayor. La reacción que describe la reducción de estos óxidos de cromo es:



Capítulo 4. Probetas de tracción de alta densidad.

La reducción se llevará a cabo siempre que se cumpla que $P_{\text{co}} < P_{\text{coeq}}$, en la Reacción 4. 1. Sin embargo, para la atmósfera de endogás, el contenido en CO de la atmósfera está en el entorno de un 20%, con lo cual la atmósfera no sólo no tendrá carácter reductor, sino que será oxidante, desplazando el equilibrio de la reacción hacia la izquierda. Desde el punto de vista de la carburación, una atmósfera enriquecida en CO propiciará una mayor carburación en la pieza sinterizada.

En [1] se comparan las presiones parciales de equilibrio de CO para diferentes temperaturas de sinterización y contenidos de carbono en dos materiales: Fe-C y Fe-3%Cr-C, demostrando que a medida que aumenta el contenido en cromo, la presión parcial de CO debe disminuir para seguir manteniendo el carácter reductor de la atmósfera. Este resultado explica el hecho de que materiales con contenidos más bajos de cromo, como el material CrA+Cu, el CrA+Ni, o el CrA, al ser sinterizados en atmósfera de endogás, si bien no logran reducir el contenido inicial de oxígeno en la mezcla de polvo, tampoco presentan una oxidación tan acusada como el material CrM.

4.2. Propiedades físicas.

4.2.1 Densidad.

En la Figura 4. 3 se muestran los resultados obtenidos en cada uno de los pasos de proceso para cada material en función de la ruta de procesado. La densidad en el primer prensado (PP) fue la alcanzada para cada tipo de polvo para una presión de compactación de 600 MPa. El objetivo en el segundo prensado (RP "reprensado") fue alcanzar una densidad de 7,2 g/cm³. Igualmente, se indican los valores de densidad tras el segundo sinterizado y recocido antitensiones.

Los resultados de la densidad están poderosamente influidos por la ruta de procesado. Así, en el proceso de paso simple, 1P1S, se observa que la variación de la densidad desde producto prensado a probeta final sinterizada presenta sólo un ligero incremento, o bien se mantiene prácticamente igual para todos los materiales excepto para el material CrA+Cu. Estos resultados son coherentes con los de otras investigaciones, en las que la densidad no presenta variaciones significativas cuando la sinterización se lleva a cabo a temperaturas de sinterización por debajo de los 1200°C [2, 3].

En el caso del material CrA+Cu, la disminución de la densidad se debe a la aparición de porosidad secundaria debida al cobre presente en la mezcla. Esta porosidad secundaria puede observarse en las micrografías y presenta el aspecto clásico de los poros creados a partir de la fusión del cobre

Capítulo 4. Probetas de tracción de alta densidad.

simplemente añadido a la mezcla de polvo, esto es, sin llevar a cabo ningún tratamiento de difusión térmica o de pegado a través de ligantes [4]. Es necesario observar que para la sinterización a alta temperatura, salvo para este material, todos los demás presentan una densidad final ligeramente mayor que para baja temperatura, excepto el material D AE.

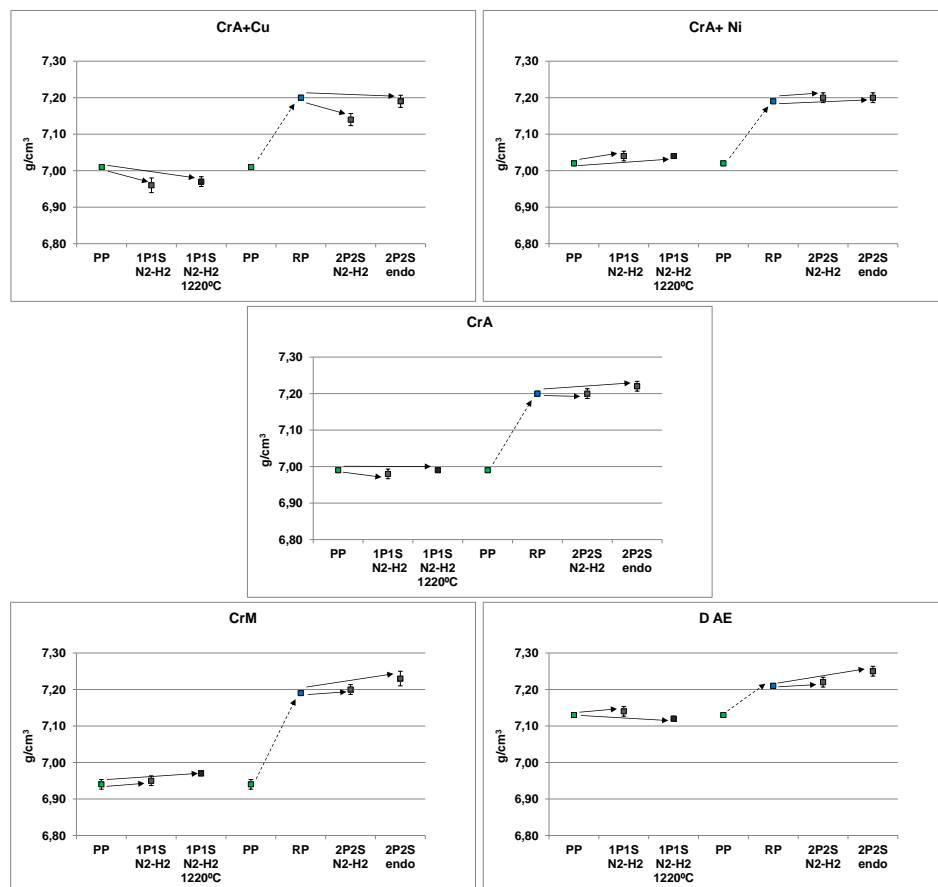


Figura 4. 3. Densidad en pieza final para cada uno de los materiales en función de la ruta de procesado.

Como se ha demostrado, la temperatura de sinterizado influye ligeramente sobre la densidad del producto final, especialmente cuando esta se lleva a cabo al alta temperatura. Sin embargo, cuando la ruta de procesado incluye un segundo prensado y dos sinterizados, 2P2S, la evolución de los valores de densidad varía drásticamente. El salto cuantitativo se produce en el segundo prensado, también denominado reprensado (RP), donde la densidad

Capítulo 4. Probetas de tracción de alta densidad.

alcanza los $7,2 \text{ g/cm}^3$ para todos los materiales, aunque para ello la presión de compactación alcanzada varíe mucho en función del material (Ver Capítulo 3. Materiales y Métodos. Fabricación de muestras). En el caso de los materiales prealeados, la temperatura del primer sinterizado influye poderosamente en las condiciones de proceso posteriores a este primer sinterizado y en las propiedades finales del material [5], de ahí que la presión de compactación necesaria para alcanzar densidades de $7,2 \text{ g/cm}^3$ en el segundo paso de prensado, varíe en función de la composición química del material.

4.2.2 Propiedades dimensionales.

Como se describió anteriormente, la variación dimensional se obtiene relacionando el valor del utillaje del primer prensado con el valor de dicha dimensión en pieza final. Los datos obtenidos se muestran en la Figura 4. 4:

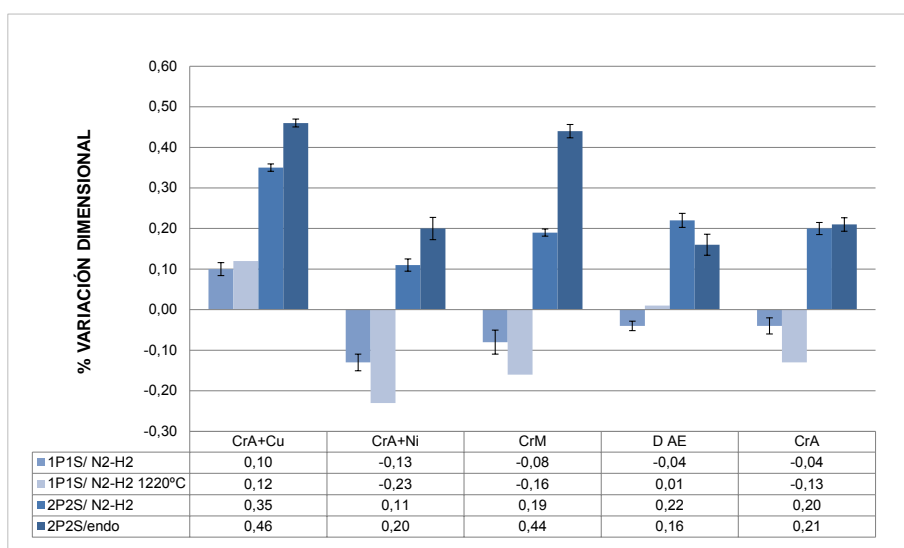


Figura 4. 4. Cambio dimensional en función de la ruta de fabricación.

El comportamiento dimensional debe analizarse en función de la ruta de procesado.

En los procesos con un único prensado (1P1S), se observa que a bajas temperaturas todos los materiales presentan contracción, salvo el material CrA+Cu, para el cual, el cobre hace que el cambio dimensional sea positivo.

Capítulo 4. Probetas de tracción de alta densidad.

Este efecto es el esperado debido a la fusión del cobre y su posterior infiltración en los bordes de partículas para un contenido constante de carbono [6], como sucede en estos ensayos. Cuando la temperatura de sinterizado está por encima de los 1200°C, el cambio dimensional es ligeramente superior, de modo que la posible contracción debida al aumento de temperatura se compensa con el aumento de volumen debido a la transformación martensítica (velocidad enfriamiento sinterizado a 1220°C, >5°C; velocidad de enfriamiento sinterizado a 1120°C, >3°C) favorecida por la total fusión del cobre a esta temperatura.

El material CrA+Ni, en cambio se comporta de manera opuesta debido al níquel, cuya influencia sobre el cambio dimensional conlleva un efecto de contracción, como se ha demostrado en numerosos estudios previos [7, 8]. El efecto de la velocidad de enfriamiento cuando se sinteriza a alta temperatura no logra compensar la contracción que se produce a dicha temperatura. Este hecho se debe a la lenta difusión del níquel en el hierro, que si bien se ve favorecida por un sinterizado a mayor temperatura, de ningún modo logra producirse de manera total, con lo cual la transformación martensítica tampoco se va a llevar a cabo de modo homogéneo en todo el material. Así, a pesar de que la velocidad de enfriamiento es muy alta, el aumento de volumen debido a la reacción martensítica no compensa ni la contracción debida al níquel ni el efecto de la mayor densificación que se produce a altas temperaturas de sinterización, por lo cual la variación dimensional es aún más negativa.

Similar comportamiento presentan los materiales CrA, y CrM, que aunque sin níquel, se contraen dimensionalmente tras el sinterizado tanto a baja como a alta temperatura. Este último material, además de un mayor contenido en cromo, contiene molibdeno que contribuye también a favorecer la contracción dimensional durante el sinterizado [7]. En este caso, es importante notar que la densidad de prensado es inferior a la del material CrA, debido a su peor compresibilidad (todas las probetas se prensaron a una presión de compactación constante de 600 MPa). El efecto de la densidad al comparar estos dos materiales parece ser más relevante sobre el cambio dimensional cuando el sinterizado se lleva a cabo a baja temperatura, ya en este caso el material CrM se contrae el doble que el material CrA, frente a sólo un 23% más cuando el sinterizado se lleva a cabo a alta temperatura.

El material D AE, presenta el comportamiento más estable respecto al cambio dimensional de entre todos los materiales comparados. El ligero incremento dimensional al sinterizar a 1220°C podría estar relacionado con la alta velocidad de enfriamiento, que favorece la reacción martensítica y con ello el aumento de volumen.

Capítulo 4. Probetas de tracción de alta densidad.

En los procesos que incluyen dos pasos de prensado, la variación dimensional es siempre positiva, con independencia de la composición química de los materiales, lo que demuestra que, para las probetas de tracción, el efecto de la densidad es mucho más potente desde el punto de vista dimensional que el de los aleantes y su concentración, es decir, sea cuál sea la composición química de los materiales analizados, si la ruta de proceso es doble prensado-doble sinterizado, la variación dimensional es positiva.

El efecto de la composición química puede analizarse al comparar los materiales CrA+Cu, CrA+Ni y CrA, con prácticamente la misma densidad tras el segundo prensado (RP) e idéntico contenido en cromo. En este caso, se confirma que el cambio dimensional tras el segundo sinterizado en atmósfera N_2-H_2 se debe única y exclusivamente a la diferente composición. El notable incremento en volumen del material CrA+Cu se debe al cobre, mientras que el material CrA+Ni, presenta una variación mucho menor debido al efector contractor del níquel. Sin efecto del níquel, material CrA, el cambio dimensional se sitúa entre el de ambos materiales.

Es importante analizar igualmente para los materiales con cromo prealeado, porqué la variación dimensional en atmósfera de endogás es más positiva que en atmósfera de N_2-H_2 cuando la velocidad de enfriamiento de la segunda es mayor. Al sinterizar materiales con cromo en atmósferas tradicionales de endogás, además de no llevarse a cabo la reducción de los óxidos presentes en los granos de polvo, se produce la formación de nuevos óxidos. Todos ellos son fácilmente detectables en los bordes de partículas. La presencia de estos óxidos evita la progresión del proceso de sinterización y el crecimiento de los cuellos de sinterizado. Este fenómeno hace que los materiales presenten un aumento de volumen, que será más acusado cuanto mayor sea el contenido de cromo del material. De ahí que el material CrM, cuyo contenido en cromo es notablemente mayor al de los otros tres materiales, presente una variación dimensional muy alta (y positiva) al ser sinterizado en atmósfera de endogás. Para el sinterizado de este material en atmósfera de N_2-H_2 , el cambio dimensional está afectado por la gran densificación que se le confiere al material en el segundo prensado (RP) tras el que alcanza los $7,2 \text{ g/cm}^3$ al igual que el resto de los materiales ensayados, pero partiendo de una densidad inicial de prensado mucho menor, dada su peor compresibilidad.

En el caso del material D AE, dado que la influencia de la atmósfera de sinterización no resulta crítica desde el punto de vista de su composición química, el cambio dimensional debido al sinterizado en atmósfera de N_2-H_2 es positivo y mayor debido a la mayor velocidad de enfriamiento de este proceso frente al sinterizado en endogás.

4.3. Propiedades mecánicas.

4.3.1 Dureza.

En el caso de las probetas, la medición de dureza se realizó en pieza final tras segundo sinterizado y recocido antitensiones. Se utilizó la escala Brinell 2,5/187,5. En la Figura 4. 5, se representan los datos obtenidos. Para unas condiciones de proceso dadas, no sólo la composición química de los materiales influye en la dureza final del material sinterizado, sino que también la geometría y la densidad son relevantes, debido al efecto que ambas tienen sobre la velocidad de enfriamiento a alcanzar durante el choque térmico [9].

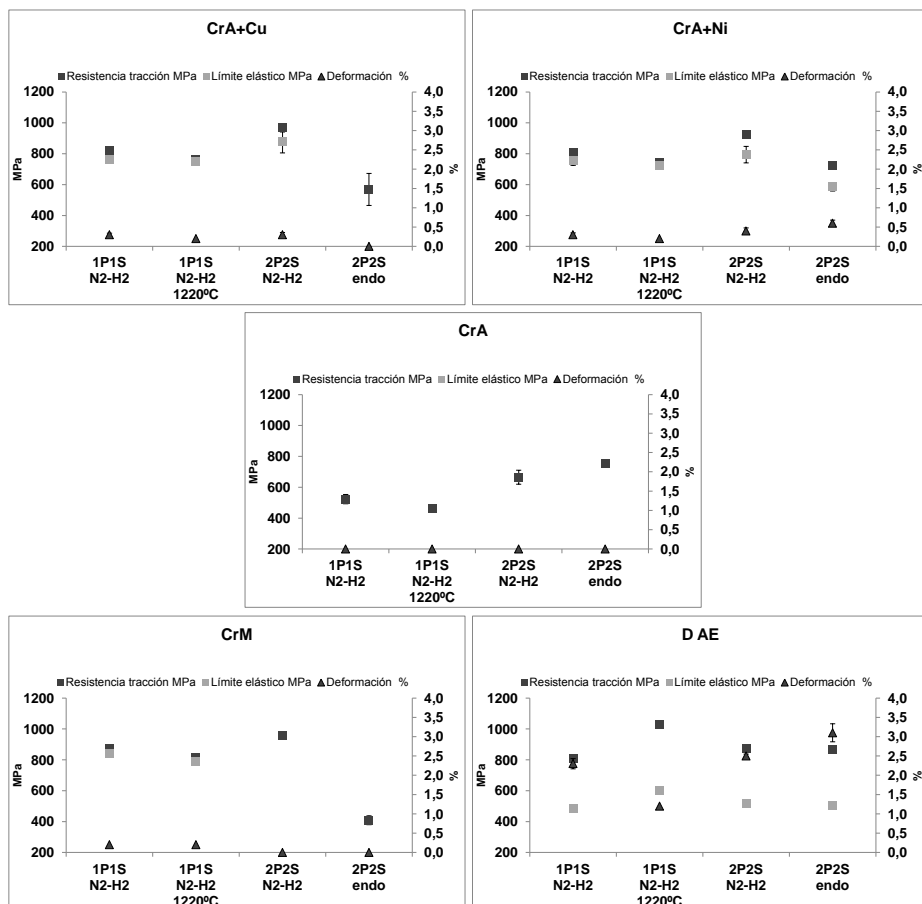


Figura 4. 5. Dureza de las probetas de tracción para cada uno de los materiales en función de la ruta de fabricación.

Capítulo 4. Probetas de tracción de alta densidad.

El material CrA+Cu, con unas densidades muy similares a las del material CrA+Ni después de cada proceso de prensado, presenta valores de dureza ligeramente superiores a este en los procesos de sinterizado a baja temperatura, aunque cuando el sinterizado se lleva a cabo a alta temperatura es este segundo material el que alcanza mayores valores de dureza. De nuevo la explicación a este fenómeno se debe a la lenta difusión del níquel en el hierro, que se ve favorecida a alta temperatura, proporcionando así una mayor templabilidad al material. Por otra parte, el efecto de la densidad sobre la dureza se obtiene al comparar los valores para ambos materiales de los procesos 1P1S y 2P2S en atmósfera de N_2-H_2 : para ambos materiales la ganancia de dureza se sitúa en el entorno de los 40 puntos (HB 2,5/187,5), valor relevante desde el punto de vista de las propiedades del material. Para el sinterizado en atmósfera de endogás, ambos materiales presentan valores comparables y notablemente inferiores a los obtenidos en atmósferas de N_2-H_2 debido a la menor velocidad de enfriamiento de este proceso así como a la incorrecta sinterización cuya consecuencia es la generación de óxidos en borde de partículas.

Para el material CrA, con densidades en cada paso de prensado parecidas a las de los materiales anteriores, el comportamiento de la dureza es también similar, pero con valores notablemente más altos para unas mismas condiciones de proceso. La explicación a este fenómeno se encuentra en la cantidad de carbono existente en la mezcla base, 0,8%C, que confiere al material una dureza extraordinariamente alta en todas las rutas de procesamiento salvo en el sinterizado en atmósfera de endogás. En este caso, los valores de dureza se sitúan en la misma línea que para los materiales CrA+Cu y CrA+Ni. Cuando el proceso incluye un doble prensado con sinterizado en atmósfera N_2-H_2 , al efecto del carbono se une el de la densidad del material, alcanzándose así los valores de dureza más altos de los obtenidos durante la realización de los ensayos. La gran templabilidad de este material, se confirma al observar que la diferente velocidad de enfriamiento aplicada al sinterizar en atmósfera de N_2-H_2 a alta y baja temperatura, no tiene apenas influencia sobre los valores de dureza en el producto final. Si acaso, las muestras sinterizadas a alta temperatura presentan una disminución muy leve de la dureza que puede estar más relacionada con la a su vez ligera descarbonización de este material al ser procesado por esta ruta de fabricación (Figura 4. 1).

Este fenómeno se repite también en el material CrM: prácticamente no existen diferencias de dureza al sinterizar en atmósferas de N_2-H_2 a alta y a baja temperatura (1P1S). De nuevo la densificación adicional es la responsable del aumento de dureza cuando se sinteriza en atmósfera de N_2-H_2 y paso doble. Sin embargo, los resultados obtenidos tras la sinterización en atmósfera de endogás, son representativamente más altos que para el resto de los materiales con cromo. Este hecho puede deberse a que la

cantidad de óxidos generados en este material durante la sinterización en endogás es tan significativa, que confieren al material cierto endurecimiento superficial.

En cuanto al material D AE, el resultado más llamativo respecto a los valores de dureza es que, para baja temperatura, para todas las rutas de procesado y calidad de la atmósfera, la variación de dureza es muy poco significativa, alcanzándose además valores muy bajos en comparación con los obtenidos en el resto de los materiales. Sólo se consigue un importante incremento en los valores de dureza al sinterizar a alta temperatura. En este caso, la mayor homogeneización de los elementos de aleación junto con la gran velocidad de enfriamiento, consiguen que el material alcance los 300 puntos HB. Al comparar los valores de dureza para este material obtenidos al sinterizar en atmósfera de N_2-H_2 en el proceso de paso simple, con el sinterizado en atmósfera de endogás (paso doble), se observa que el factor de mayor peso para este material no es la velocidad de enfriamiento, sino la densidad, ya que los valores obtenidos en endogás son ligeramente superiores a los de la atmósfera N_2-H_2 , incluso cuando la velocidad de enfriamiento es notablemente inferior.

Los valores de dureza obtenidos para los materiales CrA+Cu y CrA+Ni son significativamente superiores a los obtenidos en otros ensayos con composiciones químicas similares [10], debido a que las velocidades de enfriamiento en los procesos de sinterizado con atmósfera de N_2-H_2 han sido más altos que los utilizados en estos ensayos.

4.3.2 Ensayo tracción.

Una vez realizados los ensayos de tracción, se obtuvieron los resultados (resistencia a tracción, límite elástico y deformación) para cada uno de los materiales y rutas de procesado. Los valores obtenidos, representados en MPa para la resistencia a tracción y el límite elástico, y en % para la deformación, se muestran en la Figura 4. 6.

El cubo sincronizador puede ir ensamblado en el eje con una cierta interferencia entre los diámetros de ambas piezas. Este hecho define como objetivo para los materiales la consecución de la resistencia a tracción más alta posible, pero obteniendo a su vez una deformación no inferior al 0,5%.

Todos los materiales base cromo, presentan una deformación cuyo valor no alcanza el 0.5%, para todas las rutas de procesado y todas las atmósferas de sinterización. El caso más extremo corresponde al material CrA, que no presenta deformación alguna en ninguno de los ensayos. El material CrM, presenta una mínima deformación (~0,2%) al procesarse por el proceso

Capítulo 4. Probetas de tracción de alta densidad.

simple (1P1S), en atmósfera de N_2-H_2 tanto a baja como a alta temperatura, pero al procesarse por la ruta de paso doble (2P2S) o en atmósfera de endogás, el comportamiento elástico desaparece. Este resultado, analizado conjuntamente con los valores de dureza, permiten concluir que lo más probable es que las condiciones de procesado para estos materiales no han sido óptimas, esto es, las velocidades de enfriamiento han sido demasiado altas, y el recocido antitensiones ha sido demasiado corto y/o a una temperatura inferior a la necesaria para relajar completamente las tensiones generadas en el material debidas al proceso de templado. Con condiciones de procesado diferentes, es posible obtener deformaciones mayores [10, 11].

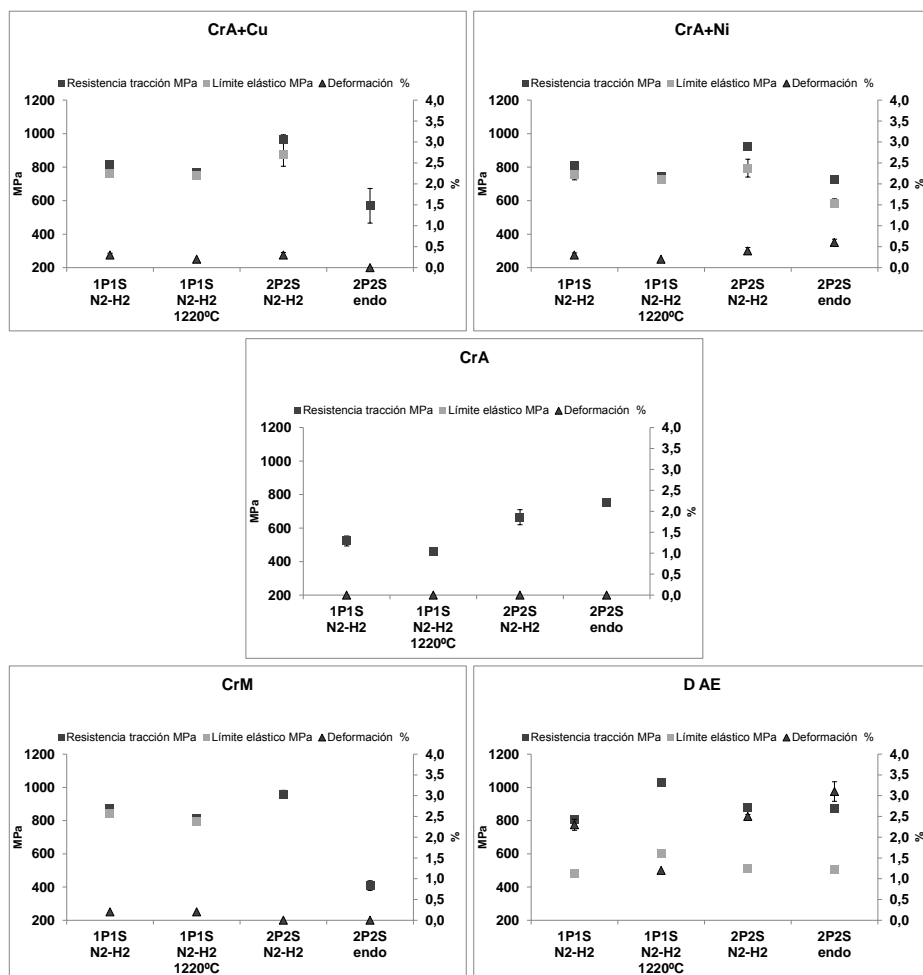


Figura 4. 6. Propiedades mecánicas para cada uno de los materiales en función de la ruta de procesado.

Los resultados de los materiales CrA+Cu, y CrA+Ni, son muy similares para todos los ensayos realizados en atmósferas de N_2-H_2 , y también comparables a los del material CrM. La única diferencia significativa se encuentra en los datos obtenidos al realizar el sinterizado en atmósfera de endogás: el material CrA+Ni presenta cierta ductilidad y el valor de deformación más alto de los obtenidos para todos los ensayos llevados a cabo con materiales prealeados con cromo. La razón de este resultado se encuentra al analizar la microestructura del material, donde es posible identificar islas de austenita retenida (zonas enriquecidas en níquel), fenómeno que unido a la menor velocidad de enfriamiento de este ensayo, favorecen un comportamiento más dúctil del material. En el caso del material CrA+Cu, el cobre se encuentra completamente difundido en el hierro en todos los ensayos, aumentando así su templabilidad y su resistencia a tracción, pero reduciendo su deformación. La influencia de los elementos mezclados, cobre y níquel, en la mejora de las propiedades mecánicas se comprueba al comparar los valores obtenidos para estos últimos materiales frente al material CrA: tanto el cobre como el níquel mejoran los valores obtenidos para el límite elástico, para la tracción simple y para la deformación, para todas las rutas de procesado, salvo para el sinterizado en endogás. En este caso, el valor de la resistencia a tracción para el material CrA y el material CrA+Ni es similar.

De modo general, en cuanto a la resistencia a tracción, el resultado más llamativo es que para todos los materiales con cromo prealeado, los valores cuando el sinterizado se lleva a cabo a $1220^{\circ}C$ son ligeramente inferiores a los obtenidos al sinterizar a $1120^{\circ}C$. Un fenómeno similar fue analizado en investigaciones previas [12], donde se describen resultados semejantes debidos a la descarburación al sinterizar a altas temperaturas. En este caso, la descarburación, si bien existe, se mantiene dentro del rango habitual para las atmósferas de N_2-H_2 . El empeoramiento de las propiedades mecánicas podría estar más bien relacionado de nuevo con el hecho de que el recocido antitensiones realizado tras el sinterizado no ha sido el óptimo. Para alcanzar la mejora en las propiedades mecánicas que confiere el sinterizado a alta temperatura, este tratamiento posterior debería llevarse a cabo durante un tiempo mayor y a mayor temperatura [13, 14], dado que la velocidad de enfriamiento en este caso ha sido muy alta ($>5^{\circ}C/seg$).

En cuanto al material D AE, tanto el límite elástico como la resistencia a tracción de los ensayos realizados al sinterizar a baja temperatura presentan valores muy similares. El efecto del aumento de la densidad del proceso de paso doble incrementa ligeramente el alargamiento con atmósfera de N_2-H_2 , siendo este aumento muy significativo al sinterizar en atmósfera de endogás, debido a la menor velocidad de enfriamiento del este sinterizado. El efecto del sinterizado a alta temperatura se traduce en un aumento del límite

elástico y de la carga de rotura, pero que a su vez implica una pérdida significativa de deformación.

4.4. Metalografía.

4.4.1 Porosidad.

La porosidad se ha estudiado tanto en la superficie de las probetas como en el interior. En el Anexo I, se encuentra un estudio más detallado de la porosidad, tanto en superficie como en núcleo para todos los materiales, rutas de proceso y atmósferas de sinterización.

Para todos los materiales, se ha comprobado que no existen diferencias apreciables en la porosidad entre ambas posiciones. La influencia mayor sobre la porosidad es la debida a la ruta de proceso, tanto debido a los procesos de prensado, como a la interacción entre el material y la atmósfera de sinterización.

En la Figura 4. 7, puede observarse la porosidad para cada uno de los materiales cuando la ruta de proceso es 1P1S y la sinterización se ha llevado a cabo a 1220°C en atmósfera de N₂-H₂.

En general, la porosidad presenta una distribución uniforme sin diferencias significativas entre la superficie y el interior de las probetas. Se observa que para todos los materiales las rutas de procesado por doble compactación implican un aumento en el tamaño de los cuellos de sinterizado y una disminución de los poros. Cuando el sinterizado se lleva a cabo a alta temperatura, los poros además se redondean.

Para el material CrA+Cu, la porosidad secundaria debida a la fusión del cobre mezclado resulta fácilmente identificable para todas las rutas de procesado.

En general, para los materiales con cromo, tras el sinterizado en atmósfera de endogás, es posible observar la presencia de numerosos óxidos de cromo en los bordes de partícula. Este hecho es notablemente más relevante para el material CrM, debido a su mayor contenido en cromo.

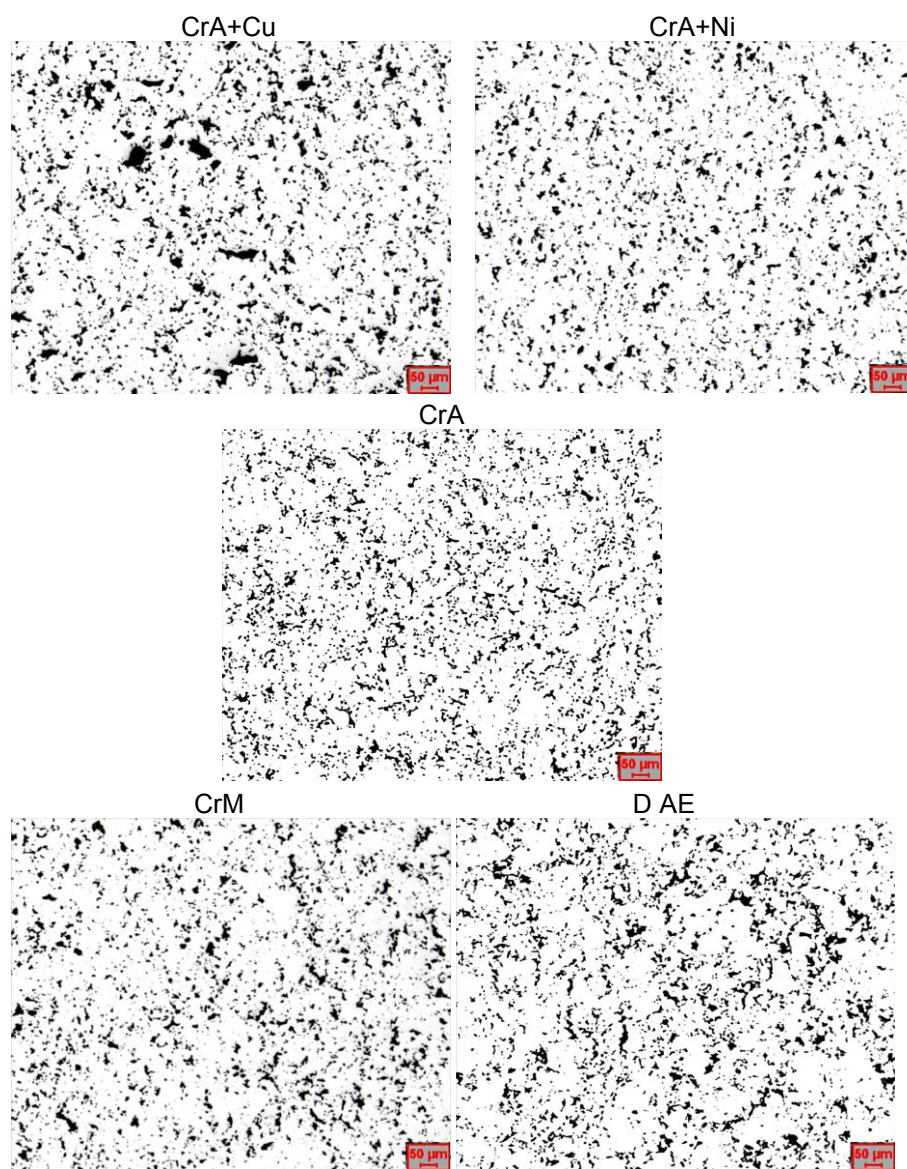


Figura 4. 7. Porosidad para cada uno de los materiales procesado a 1220°C, 1P1S atmósfera N_2-H_2 .

4.4.2 Microestructuras.

A continuación, en las Figura 4. 8, Figura 4. 9, Figura 4. 10, Figura 4. 11 y Figura 4. 12 se muestran las microestructuras obtenidas para cada material en función de la ruta de proceso utilizando el ataque con el reactivo Picral- Na_2SO_4 , para apreciar mejor las diferencias entre bainita y martensita [15].

La microestructura para el material CrA es 100% homogénea y martensítica (Figura 4. 8). Cuando el proceso se lleva a cabo por la ruta de doble prensado-doble sinterizado, es posible encontrar algunas zonas con microestructura bainítica. Este hecho puede deberse a que cuando la densidad aumenta la velocidad de enfriamiento disminuye a igualdad del resto de los parámetros de proceso [16].

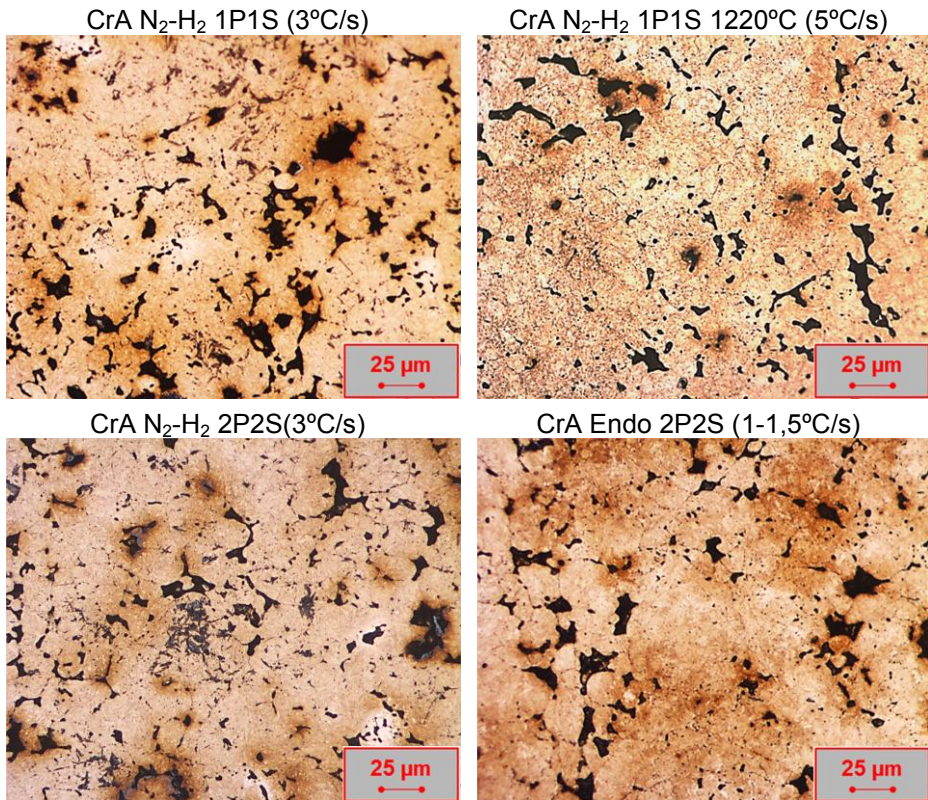


Figura 4. 8. Microestructuras en función de la ruta de procesado para el material CrA.

Capítulo 4. Probetas de tracción de alta densidad.

En el caso del material CrA+Cu (Figura 4. 9), la microestructura corresponde a la de un material 100% prealeado cuyos microconstituyentes se distribuyen en función de las condiciones del sinterizado, especialmente de la velocidad de enfriamiento. Así, el material presenta una estructura bainítico-martensítica para los procesos de sinterizado a baja temperatura, siendo el microconstituyente martensítico el más importante cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento. Las zonas afectadas por la difusión del cobre presentan una mayor templabilidad y alrededor de las zonas de porosidad secundaria aparece principalmente martensita.

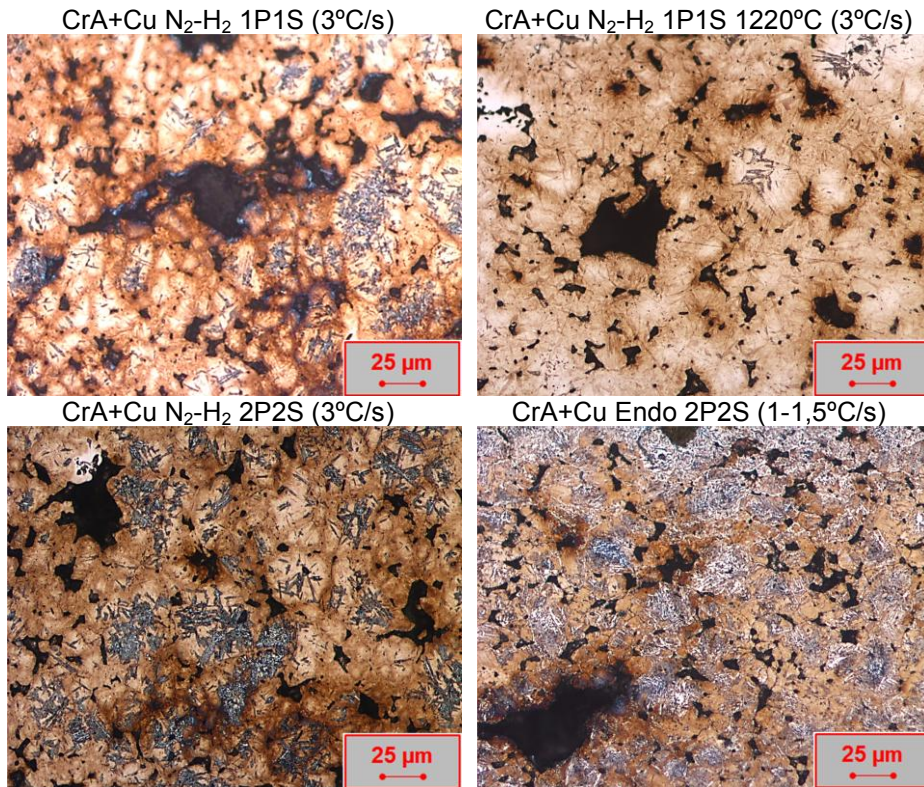


Figura 4. 9. Microestructuras en función de la ruta de procesado para el material 1, CrA+Cu.

Cuando el sinterizado se lleva a cabo a alta temperatura y con velocidades de enfriamiento mayores, la estructura es prácticamente 100% martensítica.

En el caso del sinterizado en atmósfera de endogás, la cantidad de bainita es mayor debido a la menor velocidad de enfriamiento.

Al igual que para el material CrA+Cu, el material CrA+Ni (Figura 4. 10) presenta una microestructura 100% homogénea tras el sinterizado, sólo interrumpida por las zonas de austenita retenida, zonas enriquecidas en níquel. La estructura bainítico-martensítica es la predominante, siendo más relevante la presencia de martensita cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento, esto es, cuando el sinterizado se produce a 1220°C (5°C/seg) y en el proceso de simple prensado-simple sinterizado a 1120°C.

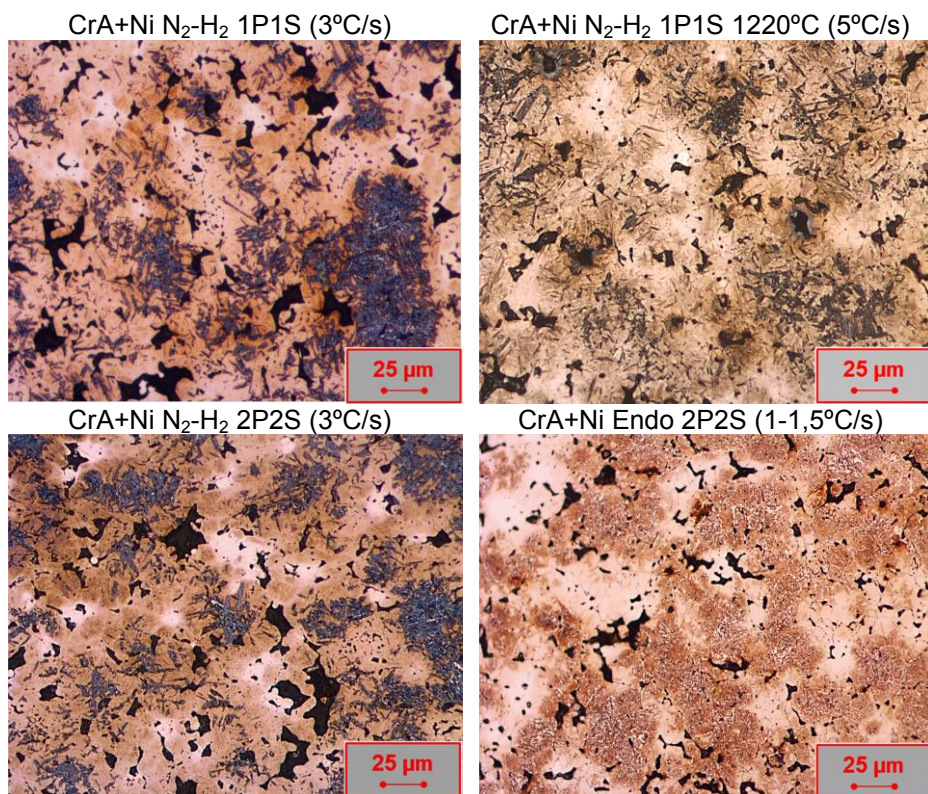


Figura 4. 10. Microestructuras en función de la ruta de procesado para el material CrA+Ni.

El material CrM (Figura 4. 11), presenta una microestructura 100% martensítica para todas las rutas de proceso con sinterización en N₂-H₂.

Cuando el sinterizado se realiza en atmósfera de endogás, es posible observar con claridad los bordes de partícula, zonas en las que se acumulan los óxidos de cromo que demuestran que el sinterizado no se ha llevado a

Capítulo 4. Probetas de tracción de alta densidad.

cabo de modo correcto. En este caso no es posible detectar en la microestructura una evolución correcta del proceso de sinterización.

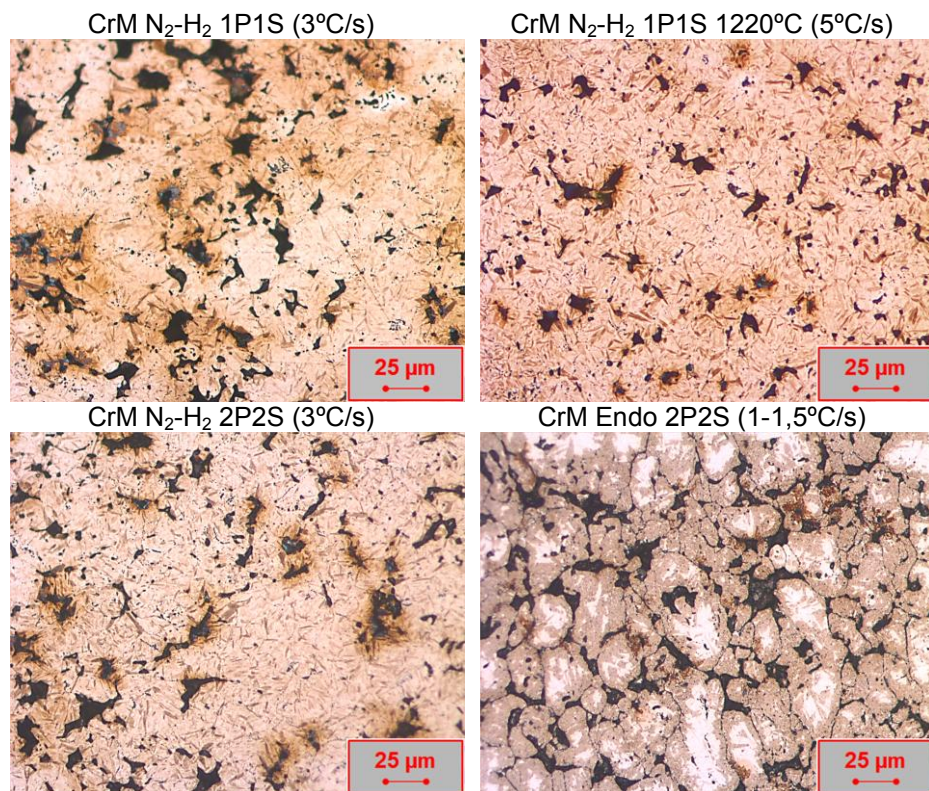


Figura 4. 11. Microestructuras en función de la ruta de procesado para el material CrM.

El material D AE (Figura 4. 12), presenta la microestructura más estable y más heterogénea para todos los tipos de proceso. En general se pueden observar perlitas muy finas que se corresponden con los primitivos polvos de hierro, zonas bainítico-martensíticas allí donde el molibdeno y el cobre se encontraban aleados por difusión y zonas austeníticas, enriquecidas en níquel.

Cuando se sinteriza a alta temperatura el microconstituyente perlítico es ligeramente inferior, aumentando la proporción de bainita.

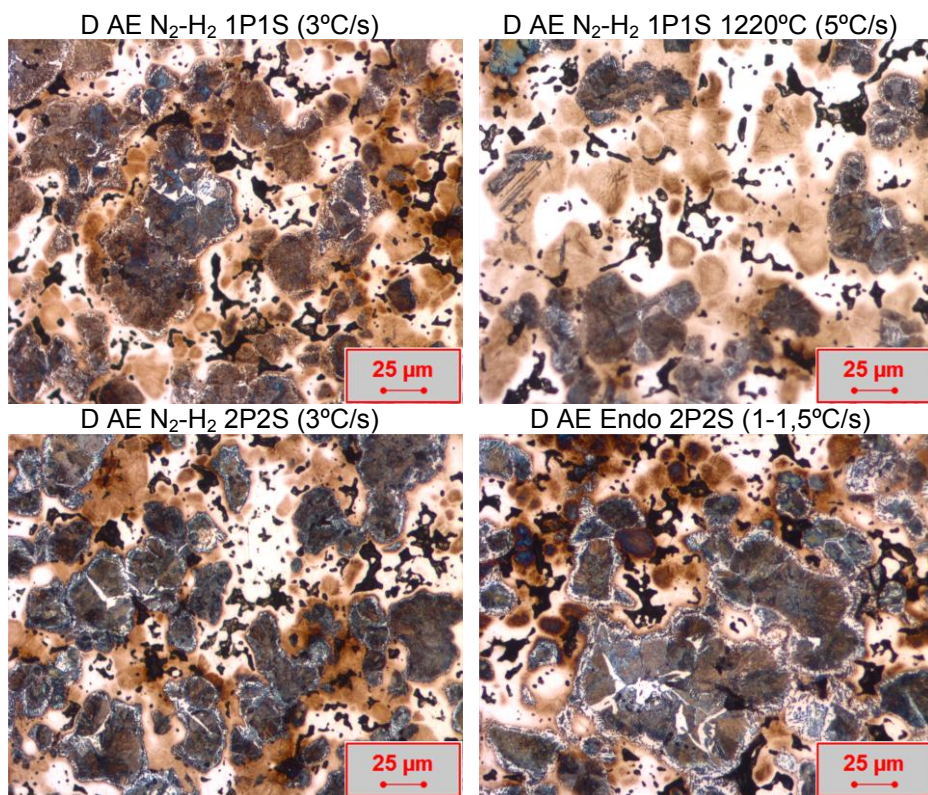


Figura 4. 12. Microestructuras en función de la ruta de procesado para el material D AE.

4.5. Conclusiones parciales.

A la vista de los resultados obtenidos al procesar las probetas de tracción siguiendo las diferentes rutas de proceso, se pueden obtener las siguientes conclusiones parciales:

- Es posible llevar a cabo la sinterización de materiales con cromo en atmósferas de N₂-H₂ manteniendo unos niveles de descarburación similares a los presentados por materiales en cuya composición no se encuentran elementos con alta afinidad por el oxígeno.
- La ruta de proceso que incluye dos prensados y dos sinterizados es la manera más efectiva de conseguir un aumento en la densidad para todos los materiales analizados. Dado que la densidad del primer prensado se definió como la alcanzada por cada uno de los

materiales para una presión de compactación de 600 MPa, este valor está directamente relacionado con la compresibilidad del polvo. Así, el material D AE se muestra como el más compresible, mientras que el CrM presenta la peor compresibilidad de todos los materiales analizados. CrA, CrA+Cu y CrA+Ni alcanzan valores de densidad intermedios entre los dos materiales anteriores. La presencia de cobre y níquel mezclados parece mejorar ligeramente la compresibilidad de dichos materiales.

- La densidad tiene una influencia sobre la variación dimensional de las probetas mayor que la composición química de los distintos materiales, siendo dicha variación siempre positiva para todos los materiales analizados cuando la ruta de proceso incluye dos prensados y dos sinterizados.
- Tras el sinterizado a alta temperatura (N_2-H_2) el contenido en oxígeno en las muestras sinterizadas es similar y muy bajo para todos los materiales analizados. Sin embargo, este hecho no implica una mejora en las propiedades físicas y mecánicas de modo general, aunque los materiales con aleantes mezclados (CrA+Cu y CrA+Ni) o aleados por difusión (D AE), sí presentan un aumento en los valores de dureza obtenidos al sinterizar a alta temperatura. Es posible que la mejora de las propiedades mecánicas al sinterizar a alta temperatura no se haya alcanzado debido al hecho de que la velocidad de enfriamiento haya sido muy alta ($>5^\circ C/seg$) y el recocido antitensiones posterior no haya sido suficiente para eliminar la fragilidad debida a este proceso. El hecho de que el material que no cuenta con elementos prealeados en su composición (D AE), sí presente una mejora en el valor de la resistencia a tracción al sinterizarse a alta temperatura, parece confirmar esta hipótesis.
- Al conseguir más densidad, el proceso de doble prensado-doble sinterizado, demuestra ser más efectivo para obtener una mejora de las propiedades mecánicas que la sinterización a alta temperatura, tanto para el material CrA+Cu como para el CrA+Ni. En el caso del material CrA, el hecho de no presentar zona elástica, hace que este tipo de material no pueda ser utilizado en aquellas aplicaciones en las que una mínima deformación sea necesaria para garantizar la función.
- De manera general, parece que el sinterizado de materiales con contenidos medios en cromo, como el CrA+Ni, podría ser llevado a cabo en atmósferas de endogás cuando estos se procesan con altas densidades de prensado. Esta vía de fabricación, sería factible para aplicaciones medias y bajas, en las que los requerimientos en función no fueran extremos.

Capítulo 4. Probetas de tracción de alta densidad.

Una vez analizados los resultados sobre probetas, resulta necesario realizar una evaluación de la factibilidad del proceso sobre el cubo sincronizador, ya que dadas las diferencias geométricas de ambas piezas, no se puede asegurar que los resultados obtenidos sobre las probetas puedan ser extrapolables a los cubos.

Bibliografía

1. DANNINGER, H., KREMEL, S., LEITNER, G., JAENICKE-ROESSLER, K, YU, Y., *Degassing and deoxidation processes during sintering of unalloyed and alloyed PM steels*. Powder Metallurgy Progress, 2002. 2: p. 125-140.
2. RECKNAGEL, C., MARQUARDT, A., LANGER, I., MÜLLER, S., KIEBACK, B., *Higher Densities of PM-Steels by Warm Secondary Compaction and Sizing*. Proceedings of Euro PM Congress, Barcelona (España), 2011. Publicado en CD-ROM, ISBN: 978-1-899072-23-1.
3. LINDSLEY, B., *Development of High Performance Nickel-Free P/M Steel*. Advances in Powder Metallurgy&Particulate Materials, published by MPIF, 2004: p. 19-27.
4. St-LAURENT, S., CHAGNON, F., *Dynamic Properties of Sintered Molybdenum Steels*. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, compiled by Volker Arnhold, Chiu-Lung Chu, William F. Jandeska, Jr and Howard I.Sanderow, 2002. 5: p. 121-133.
5. KALANTARI, A., AZADBEH, M., *Effect of Manufacturing Parameters on DP/DS Process- Production of High Dense Cr-Mo Steels*. Proceedings of PM World Congress, Florencia (Italia), Single Compaction Processing to High Density, 2010. 1: p. 557-565.
6. MARUCCI, M.L., HANEJKO, F.G., *Effect of copper alloy addition method on the dimensional response of sintered Fe-Cu-C steels*. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, compiled by M.Bulger and B.Steibeck, 2010. 7: p. 11-21.
7. St-LAURENT, S., FRANCOIS, P., *Development of cost effective organic-bonded Mo-Ni-Cu steel powders equivalent to diffusion-bonded powders with the Flomet process*. Congreso Nacional de Pulvimetalurgia, Valencia (España), 2009.
8. KING, P., MARUCCI, M., EDWARDS, M., FRAYMAN, B., WHITEHOUSE, D., PAYNE, R., POSTERARO, R., *Advanced Performance Alloys Processed by High Temperature Sintering Technique*. ADvances in Powder Metallurgy&Particulate Materials, published by MPIF, 1994. 7: p. 217-129.
9. HATAMI, S., MALAKIZADI, A., NYBORG, L., WALLIN, D., *Critical aspects of sinter-hardening of prealloyed Cr-Mo steel*. Journal of Materials Processing Technology, 2010. 210: p. 1180-1189.
10. FRYKHOLM, R., LITSTRÖM, O., *Influence of Composition and Processing Conditions on the Microstructure and Properties of Aсталoy CrA*. Proceedings World PM Congress, Yokohama (Japón), 2012. Ed. CD ISBN: 978-4-9900214-9-8.
11. DELARBRE, P., UW025-12. *Sintering procedure with the PM material Aсталoy CrA*. Confidential report PMG Group, 2012.

Capítulo 4. Probetas de tracción de alta densidad.

12. KREMEL, S., DANNINGER, H., YU, Y., *Effect of sintering conditions on particle contacts and mechanical properties of PM steels prepared from 3%Cr prealloyed powder*. Powder Metallurgy Progress, 2002. 2: p. 211-221.
13. BERG, S., MAROLI, B., *Process Route Influence on Performance of PM Steels Prealloyed with Chromium*. Advances in Powder Metallurgy&Particulate Materials, published by MPIF, 2004. 7: p. 41-49.
14. CASTRO, F., SAINZ, S., LINDSLEY, B., JAMES, W.B., *The Effect of Sintering Conditions and Composition on the Mechanical Property Response of Cr Containing PM Steels*. Proceedings of Euro PM Congress, Basilea, 2007. 1: p. 61-67.
15. LEPERA, F.S., *Improved etching technique to emphasize martensite and bainite in high strength dual-phase steel*. Journal of Metals, 1980. 32: p. 38-39.
16. BOCCHINI, G.F., BAGGIOLI, A., GEROSA, R., RIVOLTA, B., SILVA, G., *Cooling rates of P/M steels*. International Journal of Powder Metallurgy, 2004. 40: p. 57-65.

CAPÍTULO 5.

Obtención de cubos sincronizadores de alta densidad. Efecto de la atmósfera y del proceso de fabricación

5.1. Análisis químico.	126
5.1.1 Análisis del contenido carbono en pieza final sinterizada.	126
5.1.2 Análisis del contenido oxígeno.	127
5.2. Propiedades físicas.	128
5.2.1 Densidad.	128
5.2.2 Propiedades dimensionales.	130
5.3. Propiedades mecánicas.	132
5.3.1 Dureza.	132
5.3.2 Ensayo rotura.	133
5.4. Fractografía.	136
5.5. Metalografía.	139
5.5.1 Porosidad.	139
5.5.2 Microestructuras.	143
5.6. Comportamiento a corrosión.	146
5.7. Conclusiones parciales.	153
Bibliografía	156

CAPÍTULO 5. OBTENCIÓN DE CUBOS SINCRONIZADORES DE ALTA DENSIDAD. EFECTO DE LA ATMÓSFERA Y DEL PROCESO DE FABRICACIÓN.

En este capítulo, los resultados se obtienen a partir del análisis realizado sobre los cubos sincronizadores procesados por las diferentes rutas de proceso.

Los ensayos llevados a cabo sobre las probetas de tracción, aportan información relevante acerca de las propiedades generales de los materiales. Sin embargo, al tratarse el cubo sincronizador de un componente estructural de la caja de cambios, esta información no es suficiente. Es muy relevante analizar no sólo el material, sino también la función, lo que implica comparar las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los propios cubos sincronizadores en cada una de las condiciones de ensayo.

Tanto las propiedades físicas como las propiedades mecánicas están muy condicionadas por la densidad del material a ser procesado. Así, existen numerosos estudios que relacionan desde un punto de vista teórico la porosidad y las propiedades del material [1, 2], pero el objetivo de este capítulo es observar dichos resultados obtenidos directamente sobre los cubos sincronizadores teniendo en cuenta no sólo la influencia de la densidad, sino también de la atmósfera de sinterización.

En este caso, sólo se fabricaron cubos con 4 materiales: CrA+Cu, CrA+Ni, CrM, y D AE, sinterizados en atmósferas de endogás (1125°C y velocidad de enfriamiento 1-1,5°C/seg) y N₂-H₂ (1135°C y velocidad de enfriamiento >3C/seg), y procesados según las rutas de fabricación de doble prensado-doble sinterizado y simple prensado-simple sinterizado. No se realizaron ensayos con cubos sinterizados a alta temperatura, ya que los cubos sincronizadores sinterizados en estas condiciones presentan unas deformaciones geométricas mucho mayores que cuando el sinterizado se lleva a cabo a temperaturas menores [3]. Por otra parte, los resultados obtenidos del análisis de las probetas, demuestran que para obtener la mejora potencial que el sinterizado a alta temperatura proporciona al material, el flujo de proceso debería modificarse, aumentando temperaturas y tiempos del recocido antitensiones.

5.1. Análisis químico.

Al igual que en las probetas de tracción, el análisis químico de los materiales se llevó a cabo mediante la obtención de los porcentajes de carbono y oxígeno en pieza final sinterizada, manteniendo los mismos procedimientos de trabajo y equipos descritos anteriormente.

5.1.1 Análisis del contenido carbono en pieza final sinterizada.

A continuación, en la Figura 5. 1, se muestran los valores de carbono, en función de la atmósfera de sinterización y del proceso de fabricación, desde pieza prensada (PP) hasta pieza final sinterizada:

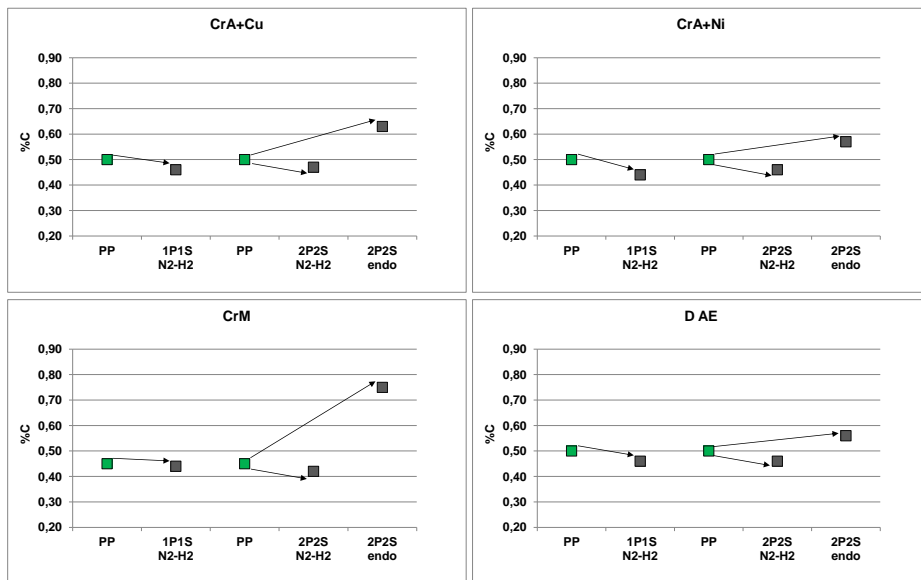


Figura 5. 1 Evolución del contenido de carbono en función de la ruta de procesado y de la atmósfera de sinterización.

Como se puede observar, en todos los procesos de sinterizado en atmósferas de N_2-H_2 , para todos los materiales, existe descarburación, tanto en proceso de doble prensado-doble sinterizado como como en procesos de simple paso.

Por el contrario, en todos los materiales aparecen fenómenos de carburación severos cuando son procesados en atmósfera de endogás, como era de esperar, dado que el potencial de carburación para la atmósfera de endogás es de 0.7%. Los valores para los materiales CrA+Cu, CrA+Ni y D AE, son similares, mientras que el material CrM presenta unos valores de carburación

significativamente más altos en comparación con los otros tres materiales, ya que además el carbono de partida en la mezcla era menor (0,45% frente a 0,5%). Este hecho se debe a que en la atmósfera de endogás, el contenido de CO alcanza el 20%, con lo cual, no sólo no se llevan a cabo los fenómenos de reducción esperados, sino que el material capta de la atmósfera este carbono y lo incorpora a su estructura, presentando así fenómenos de carburación más importantes cuanto mayor es el contenido en cromo del material [4].

5.1.2 Análisis del contenido oxígeno.

Los resultados se indican a continuación, en la Figura 5. 2.

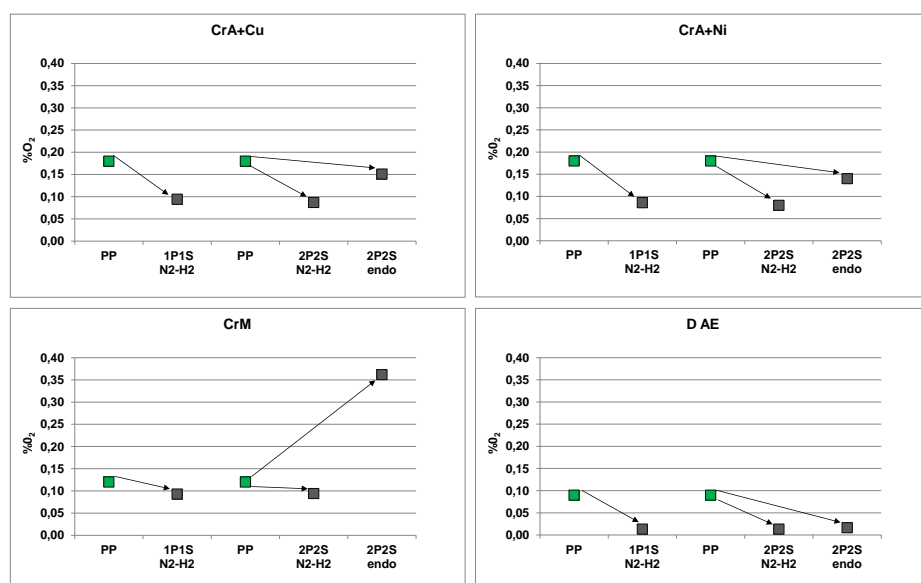


Figura 5. 2. Evolución del contenido de oxígeno en función de la ruta de procesado y de la atmósfera de sinterización.

El comportamiento de los materiales CrA+Cu y CrA+Ni, es muy similar. En ambos casos se produce una reducción significativa del contenido de oxígeno cuando el sinterizado se lleva a cabo en atmósfera reductora N₂-H₂, mientras que en el caso del sinterizado en endogás, el contenido en oxígeno desde la pieza prensada hasta producto final sinterizado, sólo se reduce ligeramente. El contenido en oxígeno del material D AE, se reduce para todas las atmósferas y rutas de fabricación, de forma significativa, aunque sin diferencias apreciables entre cada una de ellas. El comportamiento más extremo corresponde al del material CrM, ya que para atmósfera de endogás

el contenido de oxígeno en pieza sinterizada triplica el valor inicial de oxígeno en la mezcla de polvo.

Los contenidos de carbono y oxígeno en pieza final sinterizada se corresponden con lo esperado en función de los aleantes conforme al diagrama de Ellingham y al contenido en elementos con alta afinidad por el oxígeno. La atmósfera de endogás, cuyo efecto es reductor para los materiales CrA+Cu, CrA+Ni y D AE, especialmente para este último, se convierte en atmósfera altamente oxidante para el material CrM, cuyo contenido de cromo es muy superior al de los materiales CrA+Cu y CrA+Ni [4].

5.2. Propiedades físicas.

5.2.1 Densidad.

A diferencia de lo realizado en las probetas, en las que la densidad objetivo del segundo prensado (RP) se fijó en 7.2 g/cm^3 , las densidades de los cubos sincronizadores se definieron en función de la estabilidad del proceso de fabricación.

Así, para los materiales CrA+Cu, CrA+Ni y D AE, se alcanzó e incluso se superó este valor en el segundo prensado sin que por ello el proceso de fabricación dejara de ser robusto y estable. En este caso, se puede afirmar que densidades en rutas de fabricación que incluyan dos procesos de prensado para estos materiales, en el entorno de 7.2 g/cm^3 , se corresponden con condiciones reales de industrialización. Sin embargo, la densidad máxima alcanzada para el material CrM, no alcanza estos valores, ya que a partir de 7.05 g/cm^3 el proceso de prensado deja de ser estable, los resultados entre piezas dejan de ser similares y muchas de ellas presentan además defectos estructurales importantes. En este caso, el proceso de fabricación marca el límite de la densificación.

La densidad se calculó por el método de Arquímedes, utilizando como fluido agua para la pieza prensada (PP) y parafina para la pieza tras segundo prensado (RP) y sinterizada. Los valores y su evolución a través de los distintos pasos de proceso se muestran en la Figura 5. 3.

Capítulo 5. Cubos sincronizadores de alta densidad.

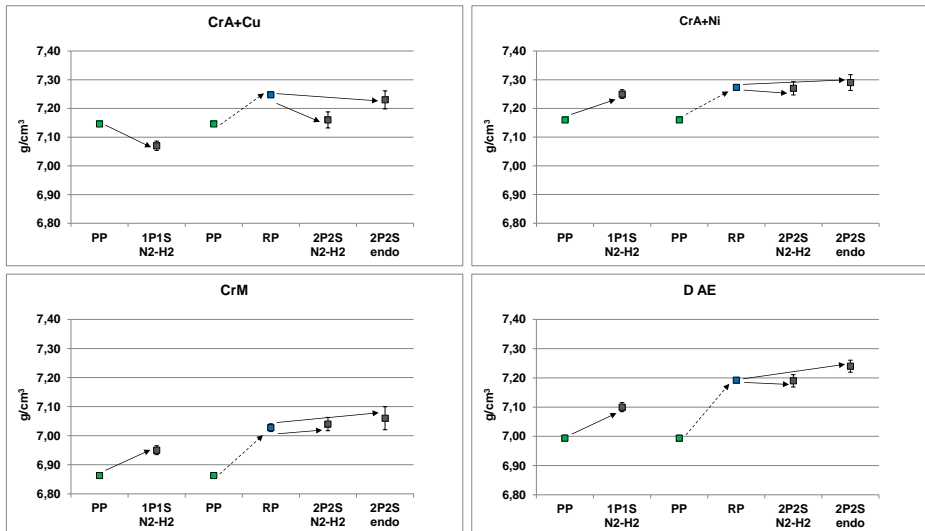


Figura 5. 3. Densidad en pieza final para cada uno de los materiales en función de la ruta de procesado.

Al analizar la densidad para cada material y paso de proceso, se observa que el comportamiento de todos los materiales sigue una misma tendencia, a excepción del material CrA+Cu. En este caso, todos los procesos de sinterización implican una disminución sustancial de la densidad, que se debe a la porosidad secundaria debida al cobre. El hecho de que este material se haya añadido como simplemente mezclado al CrA base intensifica este efecto, ya que el cobre utilizado en los procesos de difusión es más fino, de ahí que la porosidad secundaria en este caso sea igualmente menos relevante. Este hecho se confirma al analizar el material D AE, que pese a llevar un porcentaje de cobre ligeramente superior al del material CrA+Cu, no presenta este tipo de porosidad debido a que en este caso el cobre se ha aleado por difusión sobre las partículas de hierro ASC 100.29.

Para el material 2, CrA+Ni, el aumento de densidad en pieza final debido al segundo prensado no resulta tan significativo como para los materiales 3 y 4, ya que es este caso las densidades alcanzadas en los procesos de prensado son ya elevadas. Sin embargo, es importante tener en cuenta que a pesar de este hecho, el proceso de doble prensado puede ser uno de los más eficaces para conseguir densificaciones adicionales cuando las densidades del primer prensado ya son elevadas, como sucede en este caso.

Como ya se ha comentado, la densidad alcanzada por el material CrM, fue la permitida por el proceso para obtener pieza libre de defectos y procesos de prensado robustos. Para este material, esta geometría de producto y procesos de prensado en frío sin lubricación adicional de los utilajes, puede

afirmarse que los procesos de paso doble son la vía más eficaz para la consecución de densidades totales en pieza final sinterizada por encima de $7,0 \text{ g/cm}^3$.

El material D AE, dada su excelente compresibilidad permite alcanzar el ratio de densificación en el segundo prensado (RP) más alto de entre todos los materiales ensayados.

Al analizar la densificación en el segundo prensado, es necesario hacer notar que las condiciones del primer sinterizado han sido las mismas para los cuatro materiales. El efecto sobre el producto de dichas condiciones depende del tipo de material tratado y como consecuencia de ello, el comportamiento en los pasos de proceso siguientes puede verse afectado por estas condiciones del primer sinterizado [5, 6].

5.2.2 Propiedades dimensionales.

Para evaluar el comportamiento dimensional en función de las rutas de proceso (prensado doble o prensado simple) y de la atmósfera de sinterización (endogás o $\text{N}_2\text{-H}_2$), se seleccionaron dos diámetros relevantes desde el punto de vista de la función, uno en el dentado interior y otro en el exterior.

Todas las piezas fueron medidas utilizando el mismo programa de medición en una misma máquina de medición por coordenadas, en condiciones controladas de temperatura y humedad. Los resultados se muestran en las Figura 5. 4 y Figura 5. 5.

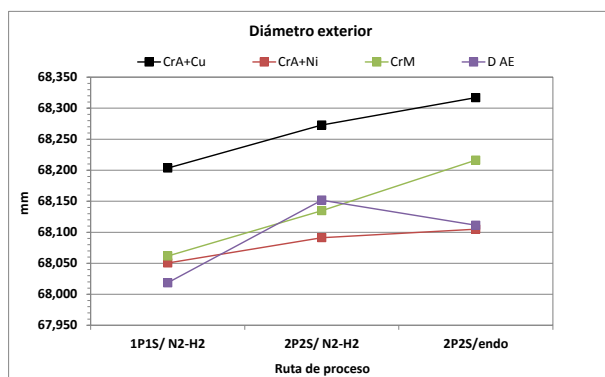


Figura 5. 4. Variación dimensional del diámetro exterior en función de la ruta de procesado.

Capítulo 5. Cubos sincronizadores de alta densidad.

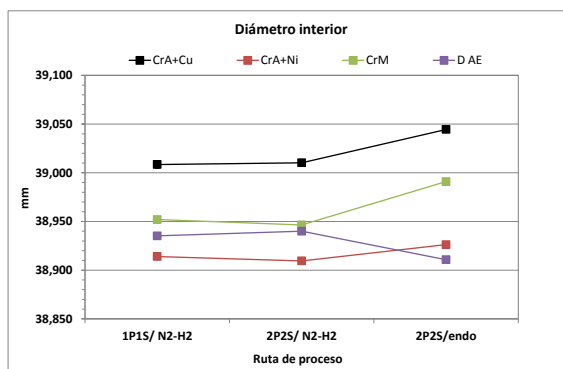


Figura 5. 5. Variación dimensional del diámetro interior en función de la ruta de procesado.

El efecto del aumento de densidad en el proceso de doble prensado-doble sinterizado en atmósfera de N_2-H_2 , se observa al comparar las dimensiones del diámetro exterior para cada uno de los materiales: en todos los casos, la pieza final sinterizada es mayor que la procesada por el proceso de paso simple.

Los tres materiales con cromo presentan un patrón de comportamiento similar, si bien de modo absoluto, el efecto del cobre presente en el material CrA+Cu, hace que las dimensiones de las piezas producidas con este material sean notablemente mayores, para todas las condiciones de proceso.

En cuanto a los diámetros interiores, se observa que en los materiales con cromo, un aumento en la densidad no implica un aumento en la dimensión, sino más bien al contrario. Existen estudios prácticos que demuestran que para estos materiales cuando las densidades aumentan, los diámetros interiores pueden disminuir, a igualdad del resto de los parámetros de proceso [7]. Este fenómeno se debe al hecho de que estos materiales presentan una microestructura 100% homogénea que, al contrario que los materiales aleados por difusión, como el material D AE, no es capaz de absorber la deformación de la transformación martensítica generada producida durante el templado. Así, el material deforma y expande hacia donde le es posible, esto es, hacia el exterior en los diámetros exteriores y hacia el interior en los interiores, generando de este modo una pieza mayor en la parte exterior y menor en la parte interior.

El aumento dimensional tanto en los diámetros exteriores como en los interiores cuando los materiales con cromo son sinterizados en atmósfera de endogás se debe a la formación de $FeCr_2O_4$ [8], especialmente en los bordes de partícula, favorecido por la presencia de oxígeno en la atmósfera del horno. Estos óxidos, evitan la formación y crecimiento de cuellos de

sinterización y los fenómenos de contracción asociados a los procesos de sinterización.

5.3. Propiedades mecánicas.

5.3.1 Dureza.

La medición de la dureza se realizó en cada uno de los pasos de proceso a excepción del prensado. Es posible así observar la evolución de los valores en función de la ruta de fabricación para cada uno de los materiales. Para las etapas de presinterizado (PS) y segundo prensado (RP), la escala utilizada fue Brinell HB 2,5/62,5. Para los distintos procesos de sinterizado, Brinell HB 2,5/187,5. Los gráficos incluidos en la Figura 5. 6 representan dichos valores.

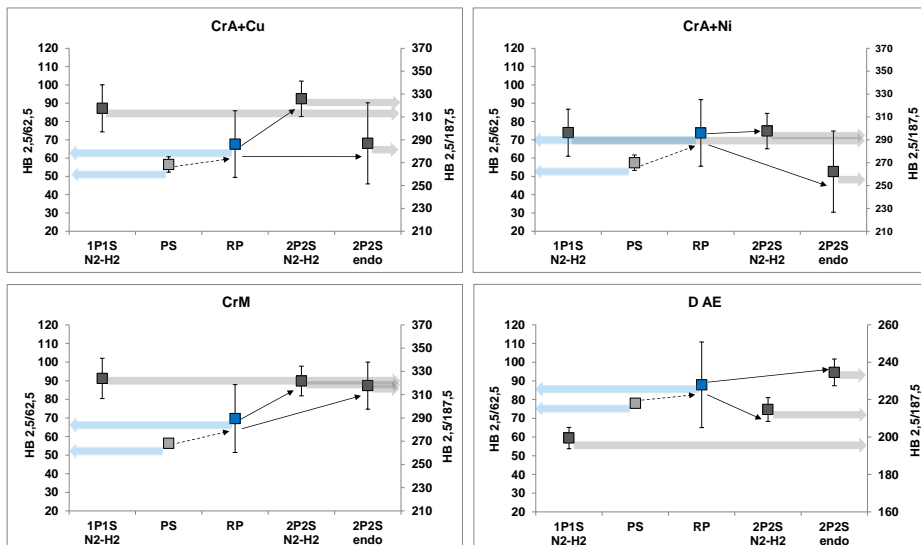


Figura 5. 6. Dureza de los cubos sincronizadores para cada uno de los materiales en función de la ruta de fabricación.

El análisis de los resultados muestra la diferencia de comportamiento en cuanto a la templabilidad para cada uno de los materiales.

Para la ruta de procesamiento de paso simple (atmósfera N_2-H_2), el material CrM, presenta los mayores valores de dureza, resultado esperable dado que es material con la mayor templabilidad de los ensayados. Sin embargo, es necesario observar que el material CrA+Cu, con un contenido mucho menor en elementos prealeados y un 1% de cobre simplemente mezclado, alcanza unos valores de dureza comparables a los de este material. Este hecho se debe al efecto del cobre, que difunde en el material prealeado, aumentando

la templabilidad y confiriéndole tras el sinterizado una elevada dureza al producto final.

Por otra parte, como se ha demostrado [9], para unas mismas condiciones de proceso, la velocidad de enfriamiento se ve afectada no sólo por dichas condiciones, sino también por la densidad del material a templar. Así, para los materiales CrA+Ni y CrM, procesados en atmósfera N_2-H_2 por el proceso de doble prensado-doble sinterizado, el aumento de dureza que cabría esperar debido al aumento de densidad se compensa con el aumento efectivo de la velocidad de enfriamiento y el resultado final son valores muy similares para ambas rutas de proceso. En el caso del material CrA+Cu, el doble prensado compensa la porosidad secundaria debida a la difusión del cobre y los valores de dureza en pieza final sinterizada son ligeramente superiores a los de la ruta de simple prensado.

Es importante observar que al realizar el segundo prensado, la dureza aumenta en el entorno de 15 puntos de dureza (HB 2,5/62,5). Dado que esta ganancia de dureza se lleva a cabo sin que exista ningún tratamiento térmico, se puede concluir que este fenómeno se debe por una parte, al aumento de la densidad; por otra, a la disminución de la porosidad superficial debida al efecto mecánico del utillaje sobre la pieza presinterizada y finalmente a la propia deformación en frío de las partículas de polvo, que implica un aumento de la acritud en el material y, por tanto, un aumento en la dureza.

La evolución de la dureza en las rutas de paso doble depende totalmente de la atmósfera de sinterización, tanto por el hecho de que el ratio de enfriamiento en la atmósfera de endogás (1-1,5 °C/seg) es menor que en la atmósfera de N_2-H_2 (>3°C/seg) como por la interacción de la composición química de la atmósfera con la de los materiales a sinterizar.

Los materiales con cromo, presentan una importante pérdida de dureza al ser sinterizados en atmósfera de endogás. Al observar los valores alcanzados por estos materiales, parece que para el CrM, con mayor contenido en cromo de los ensayados, estos valores no son tan bajos como inicialmente cabría esperar. Los valores de dureza son altos debido a la templabilidad del material, pero este hecho por sí sólo no significa que el sinterizado se haya realizado de forma correcta, como se demuestra al analizar los valores del ensayo de tracción llevado a cabo en probetas y como se confirmará en las fractografías de las superficies tras los ensayos de rotura.

5.3.2 Ensayo rotura.

Con el fin de poder realizar una comparación de las propiedades mecánicas de los cubos fabricados con los distintos materiales y rutas de proceso, se llevó a cabo el ensayo de rotura, obteniéndose como resultado la carga de

Capítulo 5. Cubos sincronizadores de alta densidad.

rotura para cada material en función de la ruta de proceso. Debido a la geometría del cubo sincronizador y al método de ejecución del ensayo, la rotura de todas las piezas ensayadas se produjo en el área geoméricamente más débil, que se corresponde con la zona de las tres ranuras, como puede observarse en la Figura 5. 7:

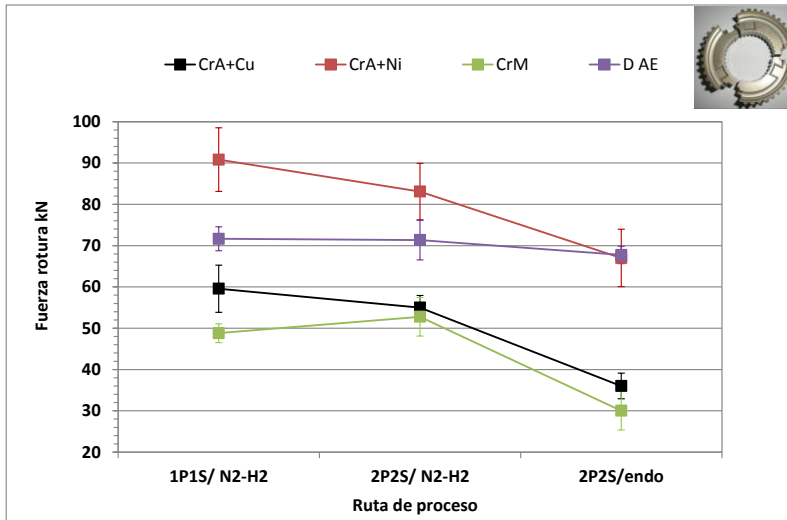


Figura 5. 7. Pieza tras ensayo de rotura y resultados del ensayo de rotura para cada material en función de la ruta de proceso.

Al tratarse de un ensayo no normalizado, los resultados deben analizarse desde el punto de vista comparativo entre los diferentes materiales y rutas de proceso.

Los valores alcanzados por el material CrA+Cu, son muy inferiores a los de los otros materiales. Incluso el material D AE, con todos los elementos aleados por difusión y cuyos valores de dureza eran los más bajos para todos los casos ensayados, presenta valores de carga de rotura superiores. La razón de este comportamiento puede deberse a la porosidad secundaria debida al cobre, que además de propiciar una pérdida de densidad tras el sinterizado, hace que la templabilidad del material aumente, generándose tras el sinterizado una estructura completamente homogénea y frágil, con poca capacidad para absorber los esfuerzos de compresión generados durante el ensayo.

De modo general, el material CrA+Ni, presenta los mejores resultados en todos los casos. Este hecho está relacionado con la presencia de níquel, que, pese a no dotar al material de una templabilidad tan elevada como el cobre en el material anterior, sí consigue que su comportamiento en ensayos de compresión mejore, al permitir que la microestructura del material absorba

parte de los esfuerzos generados por ser más heterogénea que la de los materiales CrA+Cu y CrM.

Debido precisamente a que este último material, el CrM, presenta una alta templabilidad, tras el choque térmico la estructura resultante es más frágil e incapaz de adaptarse a los esfuerzos generados en este tipo de ensayo, con lo cual los valores de carga de rotura son los más bajos de los obtenidos para todos los materiales y rutas de proceso.

Un resultado especialmente llamativo es que la ruta de proceso de doble prensado-doble sinterizado en atmósfera de N_2-H_2 , no implica un aumento en la carga de rotura respecto al proceso de simple prensado-simple sinterizado para ningún material, excepto para el material CrM. Este hecho se debe a que para el material CrM el aumento de densidad debida al proceso doble es mucho más significativo que para los otros materiales. En términos absolutos, la densificación de este material es similar a la del D AE, (aproximadamente $0,2 \text{ g/cm}^3$), pero la densidad de partida de prensado para el CrM no alcanza los $6,9 \text{ g/cm}^3$, mientras que la del D AE se sitúa en 7 g/cm^3 . Este aumento de densidad, hace que la fuerza de rotura en paso doble, sinterizado en atmósfera de N_2-H_2 , también aumente al compararla con el proceso de paso simple.

En el caso del material CrA+Ni, el hecho de partir de una densidad elevada ya desde el proceso de prensado, hace que la mejora marginal de ciertas propiedades mecánicas al procesar el material por rutas de proceso doble no sea muy significativa. El mismo fenómeno se observa al analizar la dureza de este material: los valores de dureza en pieza final sinterizada procesada por proceso de paso doble, en atmósfera de N_2-H_2 son prácticamente los mismos que en la ruta de paso simple.

El análisis de los resultados cuando la atmósfera de sinterización es endogás confirma que, para los materiales con cromo, el proceso de sinterizado no se realiza de forma correcta, ya que en todos estos materiales se observa un empeoramiento importante de las propiedades mecánicas, incluida la carga de rotura. Este empeoramiento es tanto mayor cuanto mayor es el contenido en cromo del material, y así el material CrM, presenta el peor resultado de carga de rotura. El material D AE, debido a su composición química, presenta el comportamiento más estable, mostrando valores similares a los obtenidos con la atmósfera de sinterización compuesta por N_2-H_2 .

Si bien este ensayo no es comparable al de tracción llevado a cabo sobre probetas, sí aporta información relevante desde el punto de vista del posible comportamiento del cubo sincronizador en función, para ver la respuesta de cada material bajo unas mismas sollicitaciones mecánicas. Los cubos sincronizadores pueden ir ensamblados en el eje de la caja de cambios de varias formas (sin interferencia cubo-eje, con distintos grados de interferencia

en todos los dientes o con distintos grados de interferencia sólo en algunas posiciones del dentado interior). La potencia de este ensayo consiste en ofrecer una valiosa y complementaria información adicional que, analizada junto la obtenida del ensayo de tracción (y también de los ensayos de fatiga) proporcionan a los equipos de ingeniería más datos en el momento de seleccionar los materiales con los que un nuevo cubo sincronizador podría ser fabricado.

5.4. Fractografía.

En la Figura 5. 8 se muestran las superficies de fractura para cada uno de los cuatro materiales procesados en atmósfera de N₂-H₂, tanto en proceso 2P2S como 1P1S. Como se ha demostrado en el análisis de las propiedades mecánicas y físicas de los cubos sincronizadores, las densidades, definidas por el tipo de proceso 2P2S o 1P1S, y las atmósferas de sinterización, influyen decisivamente en el comportamiento a rotura de los cubos sincronizadores.

En el caso del material CrM, es interesante señalar que los contactos desarrollados entre las partículas cuando la ruta de proceso es 2P2S, parecen más pobres que los obtenidos por el proceso 1P1S. Este resultado es coherente con los resultados obtenidos en el ensayo de fractura.

En la Figura 5. 9, se muestran las superficies de fractura para cada uno de los cuatro materiales procesados en atmósfera de endogás. Este tipo de atmósfera de endogás revela la sensibilidad de los aceros frente a la oxidación. En el caso del cubo de CrM, es evidente la debilidad de los contactos entre partículas puesto que la rotura de estos se produce casi sin deformación. En el lado opuesto se encuentra el cubo de D AE, que muestra superficies más limpias y mayor deformación plástica en los cuellos rotos. Los cubos de CrA+Cu y CrA+Ni, presentan comportamientos intermedios, si bien el acero con níquel tiene signos evidentes de mejor sinterización, con superficies de partícula más limpias y mayor extensión de los cuellos entre las distintas partículas.

Capítulo 5. Cubos sincronizadores de alta densidad.

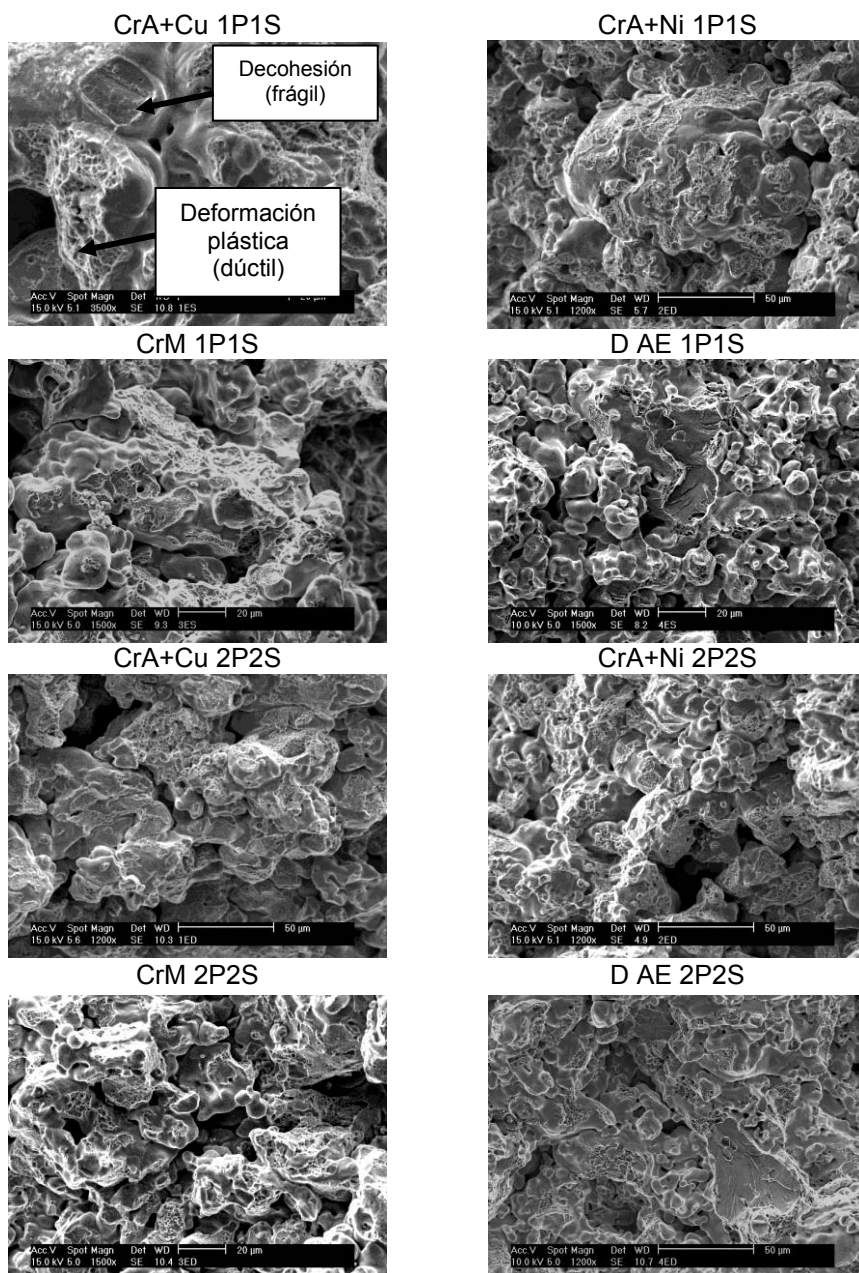


Figura 5. 8. Superficies de fractura de cada uno de los cuatro materiales procesados según ruta 1P1S y 2P2S sinterizados en atmósfera N_2-H_2 .

Capítulo 5. Cubos sincronizadores de alta densidad.

La menor extensión de los cuellos y la presencia de óxidos, conllevan un empeoramiento de las propiedades mecánicas, ya que la sección útil de transferencia de carga “load bearing section” [10] se ve disminuida por la peor calidad del sinterizado.

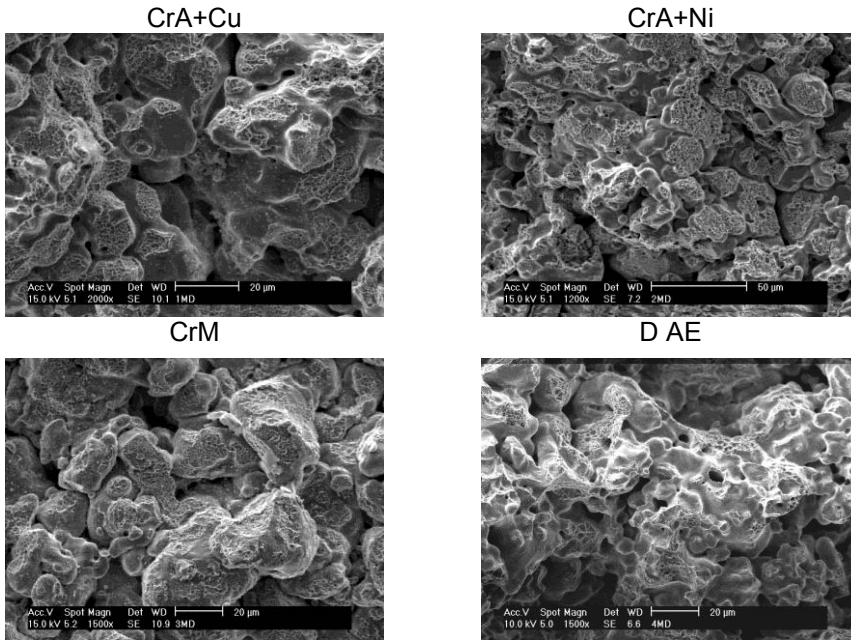


Figura 5. 9. Superficies de fractura de cada uno de los cuatro materiales, procesado según la ruta 2P2S en atmósfera de endogás.

La Figura 5. 10 muestra un detalle de los óxidos que se han formado durante la sinterización del cubo de CrM en la superficies de las partículas. Además, se encuentran óxidos en los propios microvacíos que han producido la rotura.

El cubo procesado con CrA+Cu, que tiene un comportamiento parecido al del CrM, también muestra superficies oxidadas, confirmando su sinterización más pobre (Figura 5. 11). La presencia de una fase líquida ha podido contribuir a una mayor solubilidad de los gases de la atmósfera en el líquido, proporcionando condiciones más oxidantes en todo el compacto.

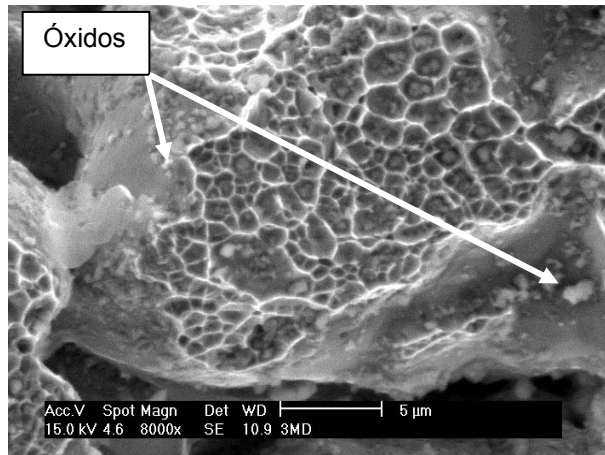


Figura 5. 10. Material CrM, 2P2S en atmósfera de endogás.

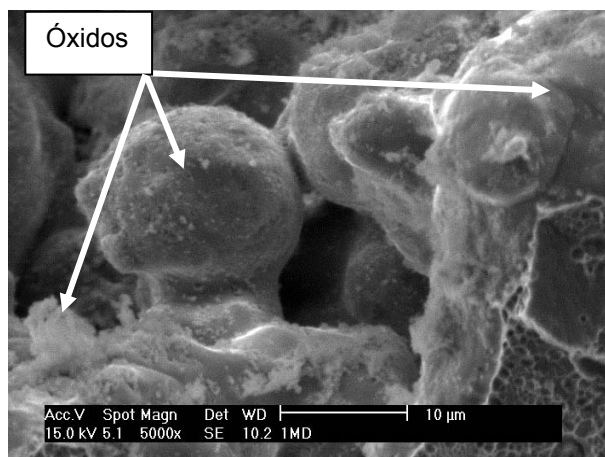


Figura 5. 11 . Material CrA+Cu, 2P2S en atmósfera de endogás.

5.5. Metalografía.

5.5.1 Porosidad.

La porosidad de los distintos materiales en función de la ruta de procesamiento se analizó tanto en superficie como en el interior de la pieza, al igual que en el análisis de las probetas de tracción y los cubos sinterizados con distintas velocidades de enfriamiento. Tampoco en este caso se observaron diferencias apreciables entre la superficie y el interior de los cubos.

Capítulo 5. Cubos sincronizadores de alta densidad.

Dado que el proceso de prensado se parametrizó con los mismos movimientos y velocidades de los utillajes, la línea neutra en todos los casos se situó en la misma zona de la pieza para todas las condiciones de ensayo.

La Figura 5. 12 y la Figura 5. 13 representan la distribución de la porosidad para cada material y proceso, en una zona interior de cada pieza, pero alejada de la línea neutra. Sobre las micrografías se etiqueta la máxima dimensión (en micras) de algunos poros de tamaño significativo.

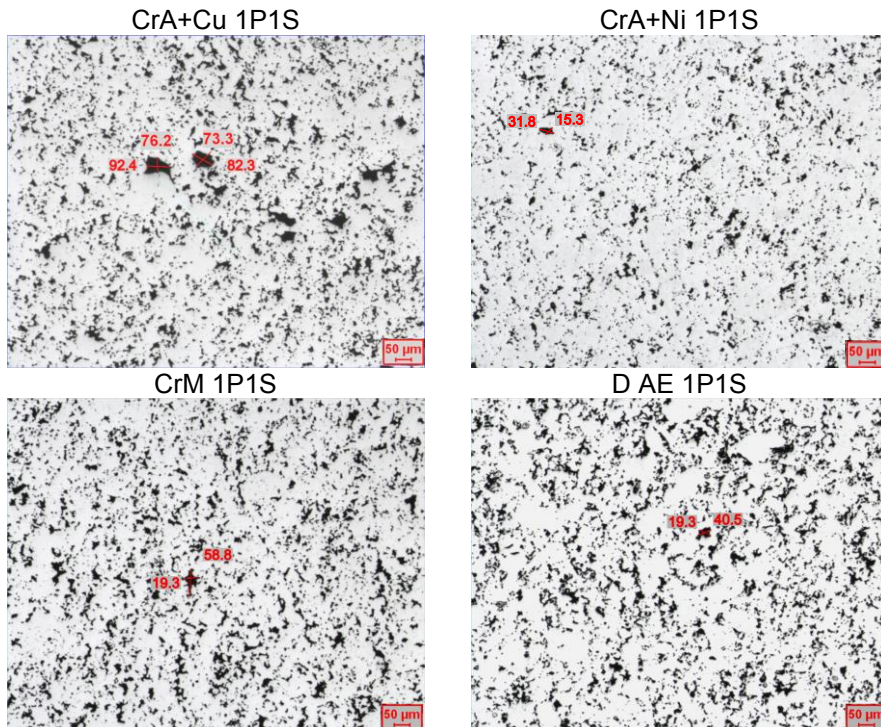


Figura 5. 12. Porosidad para cada uno de los cuatro materiales según proceso 1P1S en atmósfera de N_2-H_2 .

La porosidad se corresponde con los valores de densidad obtenidos. El CrA+Ni presenta la menor porosidad en pieza final sinterizada. Para el material CrA+Cu, en las zonas donde no se observa porosidad secundaria, la distribución y tamaño de los poros es similar a la del CrA+Ni. Por otra parte, los poros debidos a la fusión del cobre presentan un aspecto redondeado. El material CrM presenta la mayor porosidad mientras que en el D AE, con una densidad menor que el CrA+Cu y el CrA+Ni, se aprecian zonas de menor porosidad y anchos cuellos de sinterizado.

Capítulo 5. Cubos sincronizadores de alta densidad.

Para los procesos de doble prensado-doble sinterizado, se observa una disminución en la porosidad coherente con el aumento de densidad que conlleva esta ruta de procesado.

En el material CrA+Cu, este tipo de proceso implica una ligera modificación en la estructura de la porosidad secundaria debida al cobre: mientras que en el proceso de paso simple los poros aparecen con una estructura redondeada, con valores similares entre las distintas diagonales de un mismo poro, en los procesos de paso doble esta morfología cambia, aumentando la dimensión de las diagonales perpendiculares a la presión de compactación y disminuyendo los de las diagonales paralelas a la misma. En los procesos de paso doble, el cobre no llega a difundir durante el primer sinterizado. La naturaleza de las partículas de cobre es muy diferente a las del CrA. Por una parte, la dureza del material es muy inferior, y por otra, el cobre no se encuentra recubierto de una capa de óxidos más o menos continua como sucede en otros materiales, de ahí que bajo una misma presión de compactación, se deforma con mayor facilidad durante el segundo prensado. Tras el sinterizado, la porosidad secundaria mantiene esta morfología.

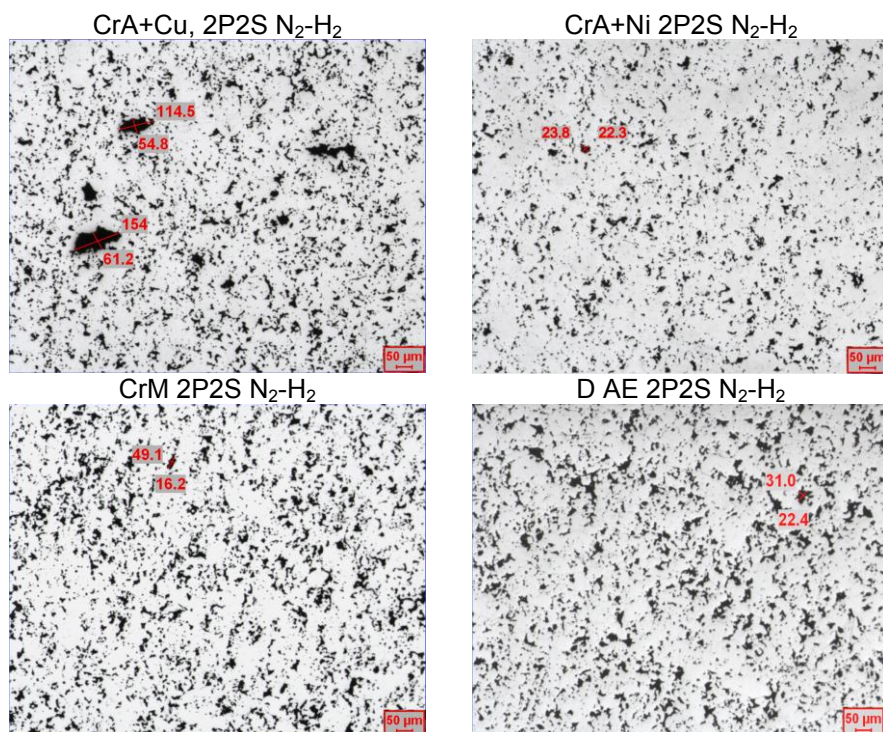


Figura 5. 13. Porosidad para cada uno de los cuatro materiales según proceso 2P2S en atmósferas de N_2-H_2 .

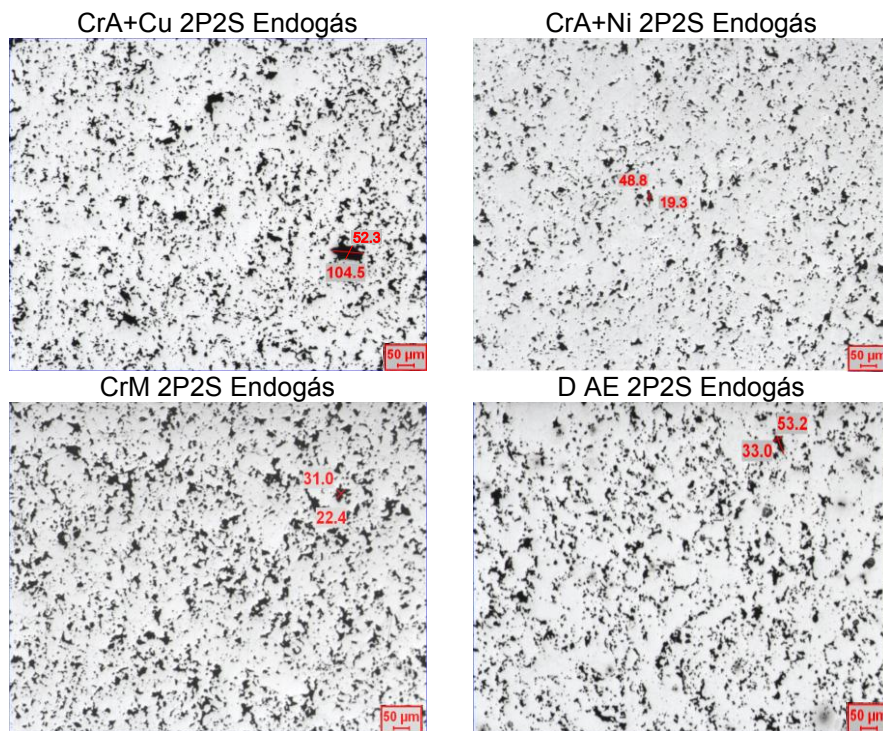


Figura 5. 14. Porosidad para cada uno de los cuatro materiales según proceso 2P2S en atmósferas de endogás.

El material CrM, muestra los mayores porcentajes de porosidad (exceptuando la porosidad secundaria de CrA+Cu) y el material CrA+Ni, los menores para todas las rutas de proceso.

Cuando la atmósfera de sinterización es endogás, en los materiales con cromo es posible observar la existencia de una gran cantidad de óxidos, más fácilmente detectables en los bordes de partícula (Figura 5. 15). Este hecho resulta especialmente relevante en el material CrM, ya que el contenido en cromo de este material es el más alto del de todos los materiales analizados.

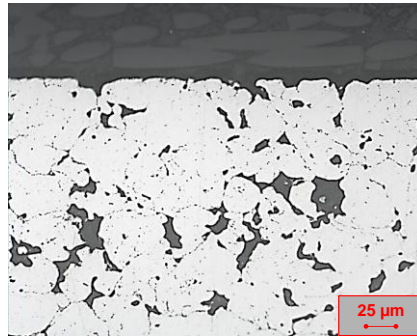


Figura 5. 15. Óxidos en bordes de partículas en el material CrM, sinterizado en atmósfera de endogás (2P2S).

5.5.2 Microestructuras.

Las microestructuras [11] se incluyen a continuación. La Figura 5. 16 muestra las microestructuras de los materiales procesados según 1P1S/ N_2-H_2 .

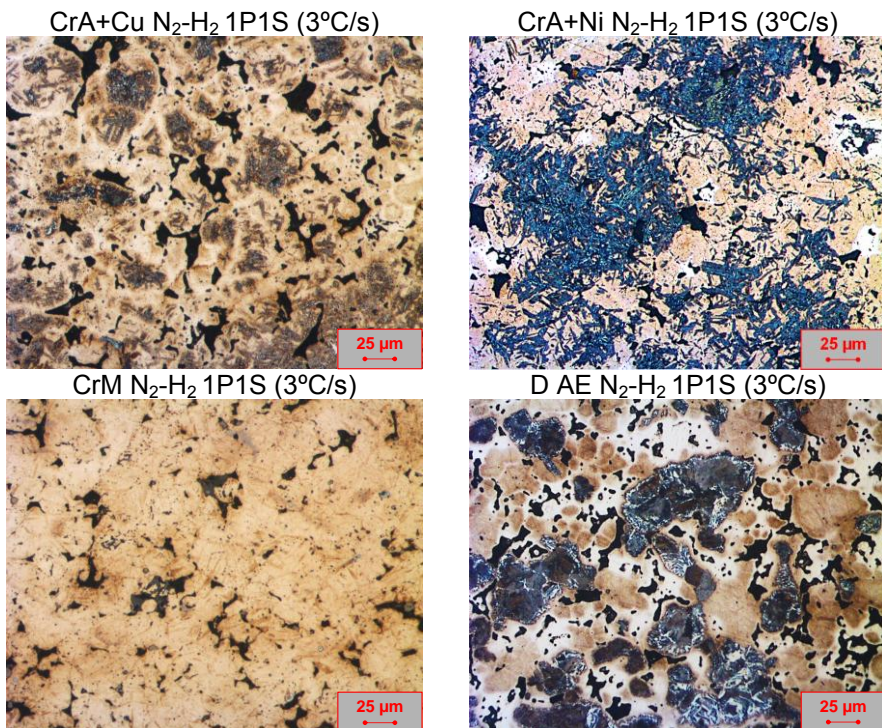


Figura 5. 16. Metalografía para cada uno de los cuatro materiales procesados según la ruta de fabricación 1P1S en atmósfera de N_2-H_2 .

Es necesario tener en cuenta que las velocidades de enfriamiento han sido diferentes: 1-1,5°/s para el sinterizado en endogás, y 3°C/s en el sinterizado en atmósfera de N₂-H₂.

Como puede apreciarse en los dos materiales basados en CrA (con Cu y Ni), se encuentra gran cantidad de martensita, con perlita muy fina en el centro de las antiguas partículas de polvo en el caso de la adición de cobre, y de bainita en el caso de la adición de níquel. En este último material, también se pueden identificar áreas de austenita retenida en aquellas zonas ricas en níquel. Es interesante comprobar cómo la menor cantidad de Cr prealeado frente al CrM, confiere al material suficiente capacidad de autotemple en estas condiciones de “*sinter-hardening*”.

Los dos materiales de referencia, el CrM y el D AE, presentan microestructuras bien distintas. En el caso del CrM se obtiene una microestructura totalmente homogénea constituida por martensita. Este material, con un elevado contenido en cromo, posee una elevada capacidad de temple con las velocidades de enfriamiento utilizadas.

Por el contrario el D AE presenta su típica microestructura heterogénea donde se aprecia perlita muy fina (efecto de la alta velocidad de enfriamiento en las áreas con menor concentración de elementos de aleación, que se corresponden con el centro de las primitivas partículas, donde solo ha llegado el carbono), bainita-martensita, en las zonas con mayor concentración de cobre y molibdeno, y austenita residual en las áreas ricas en Níquel.

En la Figura 5. 17 se presentan las microestructuras de los materiales según la ruta de fabricación 2P2S en atmósfera de N₂-H₂. Pese a que la velocidad de enfriamiento aquí es prácticamente la misma, el hecho de que los materiales sean más densos hace que tengan una ligera mejora en su aptitud frente al temple, por lo que nos encontramos microconstituyentes aún más alejados de la situación de equilibrio y una situación de autotemple algo más acentuada.

Así, en el caso del CrA+Cu, donde se tenía martensita con perlita fina, ahora se encuentra martensita con bainita. En el caso del CrA Ni, donde se tenía martensita-bainita superior, ahora la bainita es de tipo inferior. En el caso del CrM se sigue manteniendo una microestructura totalmente martensítica. En estas condiciones de fabricación la perlita del D AE es aún más fina que en el caso anterior y en las zonas más ricas en elementos de aleación nos encontramos casi exclusivamente martensita (aún con vestigios de bainita).

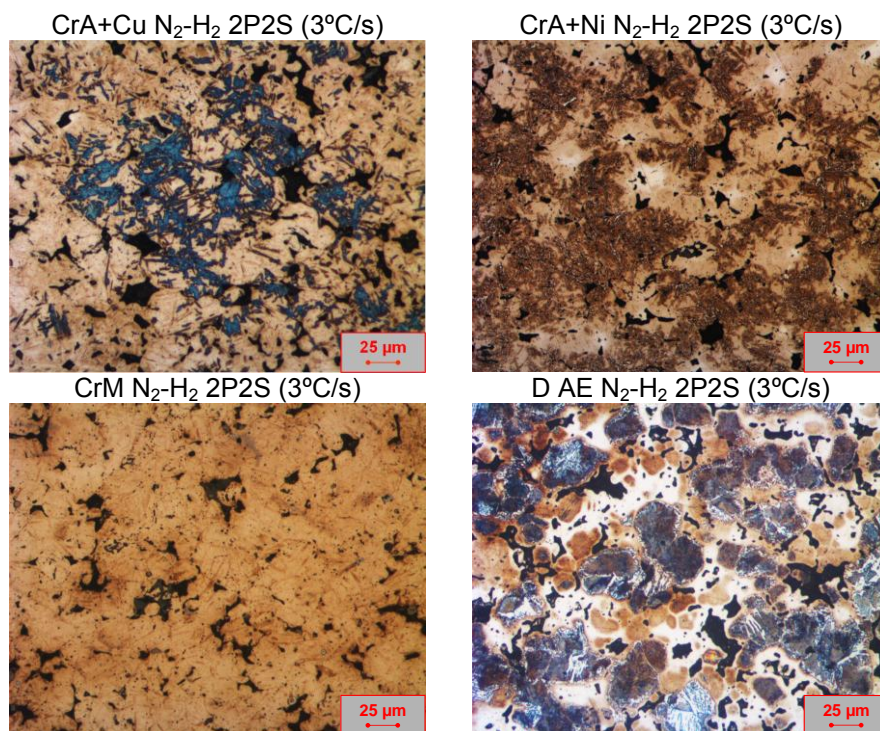


Figura 5. 17. Metalografía para cada uno de los cuatro materiales procesados según la ruta de fabricación 2P2S en atmósfera de N_2-H_2 .

Por último, en la Figura 5. 18 se presentan las microestructuras de los cuatro materiales procesados según la ruta de fabricación 2P2S en atmósfera de endogás. En este caso, la velocidad de enfriamiento en el “*sinter-hardening*” es inferior y por tanto el efecto de esta velocidad de enfriamiento en los microconstituyentes encontrados es el contrario del explicado en los dos casos anteriores.

Aquí se encuentran microconstituyentes, en cada caso, más alejados de la situación de autotemple. Así, en el caso del CrA+Cu, la mayor parte de la microestructura está formada por una mezcla de martensita-bainita con perlita fina, en el caso del CrA+Ni, martensita-bainita (con menor cantidad de martensita que en los casos anteriores). El CrM, que en los dos casos anteriores conducía a microestructuras totalmente martensíticas, en este caso presenta zonas con bainita y en el D AE la microestructura se asemeja a la que se obtiene con métodos de enfriamiento sin termochoque [12].

En los materiales sinterizados en endogas se aprecia una menor evolución en los cuellos de sinterización que en los materiales sinterizados en N_2-H_2 .

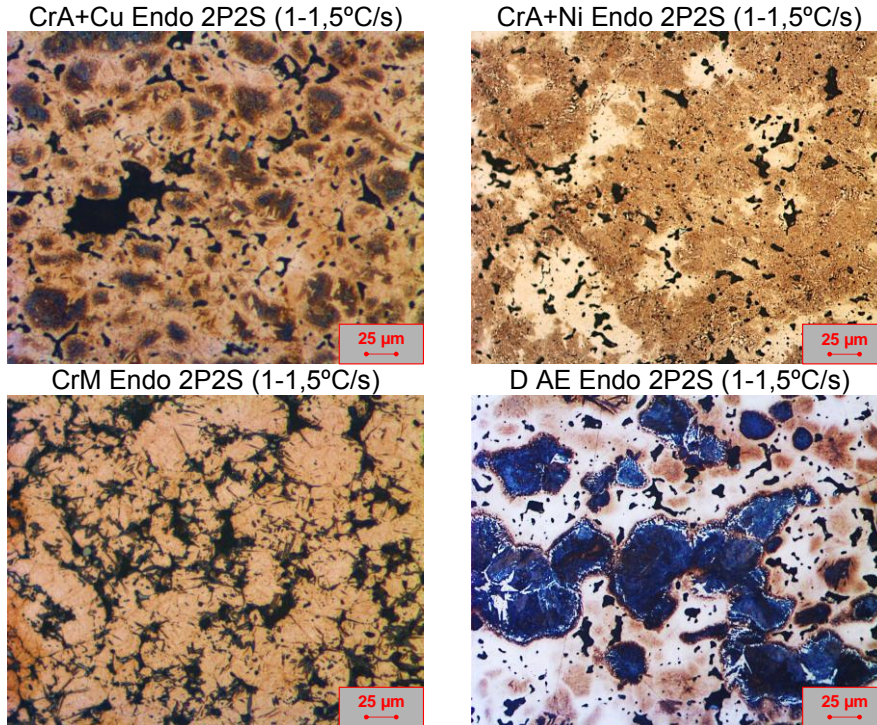


Figura 5. 18. Metalografía para cada uno de los cuatro materiales procesados según la ruta de fabricación 2P2S en atmósfera de endogás.

En todos los casos donde se ha añadido cobre en mezcla (CrA+Cu), independientemente de la ruta de procesamiento, se detectan poros de gran tamaño debidos a la sinterización con fase líquida transitoria (porosidad secundaria).

5.6. Comportamiento a corrosión.

Como se explicó en el apartado 3.3 Caracterización, la resistencia a la oxidación del producto final sinterizado “as sintered” (sin ningún tratamiento de recubrimiento o protección) se analizó a través de un ensayo de cámara de niebla salina. Esta evaluación, resulta especialmente interesante desde el punto de vista práctico del proceso productivo. Los resultados de este análisis no serán decisivos para optar por una u otra vía de proceso, ya que esta decisión dependerá más de las propiedades del producto en función de la ruta de fabricación, así como del coste de dicha ruta, pero sí lo son para predecir y definir las condiciones de almacenamiento, transporte y manipulación del producto, de modo que se garantice su puesta en servicio

Capítulo 5. Cubos sincronizadores de alta densidad.

sin ninguna pérdida de sus propiedades físicas o mecánicas. Los resultados se obtienen relacionando la superficie oxidada con la superficie total proyectada del cubo sincronizador y se resumen en las tablas Tabla 5. 1 y Tabla 5. 2.

TIEMPO EXPOSICIÓN	PROCESO 1P1S	%SUPERFICIE OXIDADA			
		CrA+Cu	CrA+Ni	CrM	DAE
120 minutos	N2+H2	10	3	90	15
300 minutos		15	3	95	40
450 minutos		15	3	97	45
1440 minutos		15	4	97	45

Tabla 5. 1. Porcentaje de superficie oxidada relativa en el proceso 1P1S.

TIEMPO EXPOSICIÓN	PROCESO 2P2S	%SUPERFICIE OXIDADA			
		CrA+Cu	CrA+Ni	CrM	DAE
120 minutos	N2+H2	3	2	50	10
300 minutos		5	2	60	25
450 minutos		10	2	75	30
1440 minutos		10	3	75	30
120 minutos	ENDO GAS	4	2	80	15
300 minutos		4	3	85	30
450 minutos		4	3	90	35
1440 minutos		4	4	90	35

Tabla 5. 2. Porcentaje de superficie oxidada relativa en el proceso 2P2S.

Para realizar una descripción más detallada de la aparición y evolución de los óxidos, se denominarán las distintas zonas del cubo sincronizador como se muestra en la Figura 5. 19:

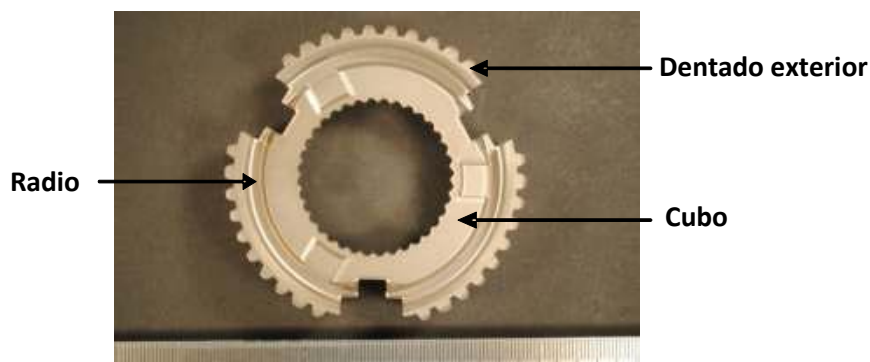


Figura 5. 19. Zonas del cubo sincronizador.

La representación de los resultados se realizará analizando el comportamiento de cada material. Para un mismo material, se compara su comportamiento frente a la corrosión en función del proceso de fabricación.

Los resultados para el material CrA+Cu se muestran en la Figura 5. 20.

Capítulo 5. Cubos sincronizadores de alta densidad.

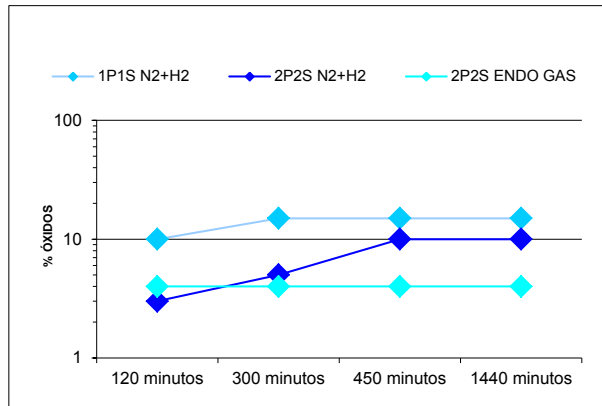


Figura 5. 20. Comportamiento a corrosión en función de la ruta de proceso para el material CrA+Cu.

La evolución de la oxidación puede observarse en la Figura 5. 21.

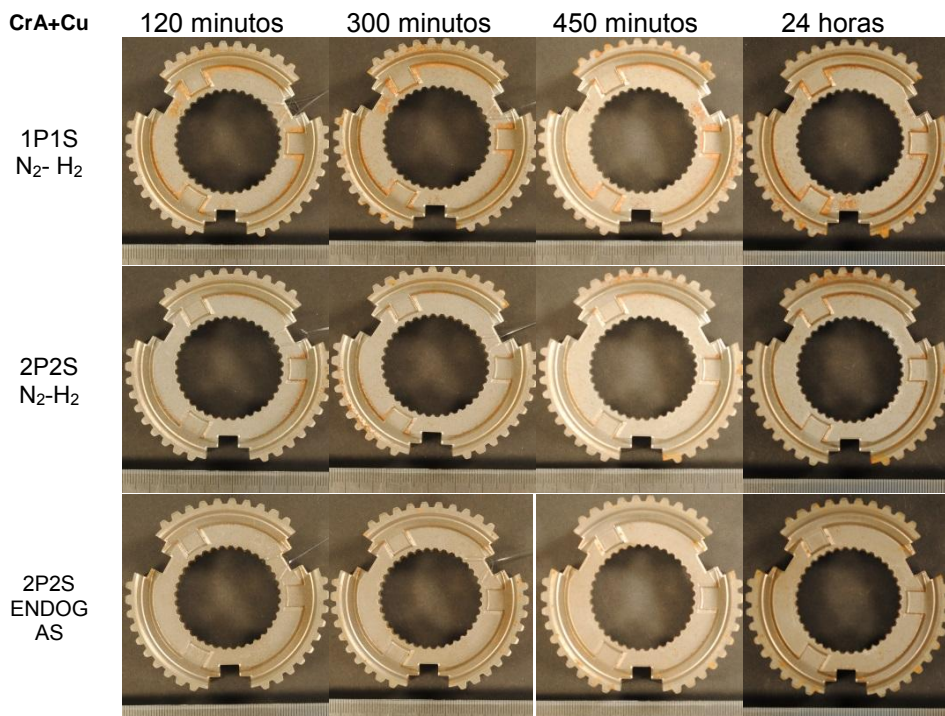


Figura 5. 21. Evolución de la superficie oxidada para el material CrA+Cu en función de la ruta de fabricación.

Este material presenta un comportamiento relativamente estable frente a la oxidación para todos los procesos de fabricación. Los sinterizados en

Capítulo 5. Cubos sincronizadores de alta densidad.

atmósfera N_2-H_2 , confieren a este material una mayor tendencia a oxidarse, siendo el proceso de paso simple en el que mayores porcentajes de óxidos superficiales se observan, con óxidos concentrados principalmente entre las zonas del cubo y radio. A partir de los 300 minutos de ensayo aparecen también en el dentado exterior. El color es anaranjado, aunque tras 450 minutos de ensayo los del dentado exterior adquieren, en parte, tonalidad negra para las piezas procesadas por la ruta simple prensado-simple sinterizado, o pardo-rojizo para las procesadas por la ruta doble prensado-doble sinterizado. A partir de los 450 minutos, estos porcentajes se estabilizan, con un valor máximo del 15% para el proceso 1P1S.

Procesado bajo 2P2S en atmósfera de endogás, los valores de óxidos alcanzan sólo el 4% de la superficie de las piezas, manteniéndose en estos valores a lo largo de todo el ensayo, evolucionando desde tonalidades anaranjadas a pardo-rojizas.

El comportamiento para el material CrA+Ni se muestra en la Figura 5. 22.

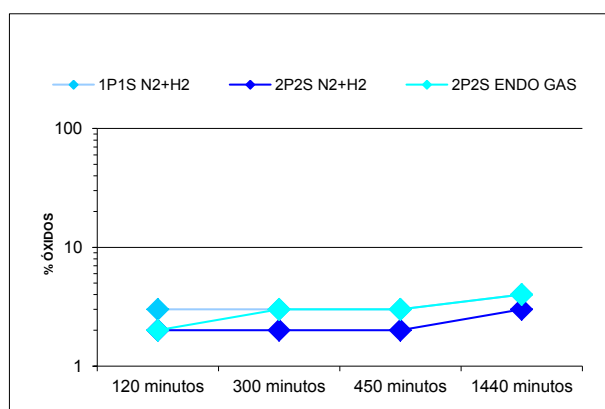


Figura 5. 22. Comportamiento a corrosión en función de la ruta de proceso para el material CrA+Ni.

El material CrA+Ni presenta la mayor resistencia a la oxidación al ser procesado por cualquiera de las tres vías de proceso. En este caso, el proceso 1P1S/ N_2-H_2 y el 2P2S/endo presentan prácticamente los mismos valores de óxidos, aunque los porcentajes no llegan a sobrepasar el 4% en ninguno de los casos. El proceso 2P2S/ N_2-H_2 es el que menor tendencia a la oxidación confiere a este material. Los óxidos son anaranjados evolucionando a naranja oscuro o pardo a lo largo del ensayo. La Figura 5. 23 muestra la evolución de la oxidación.

Capítulo 5. Cubos sincronizadores de alta densidad.

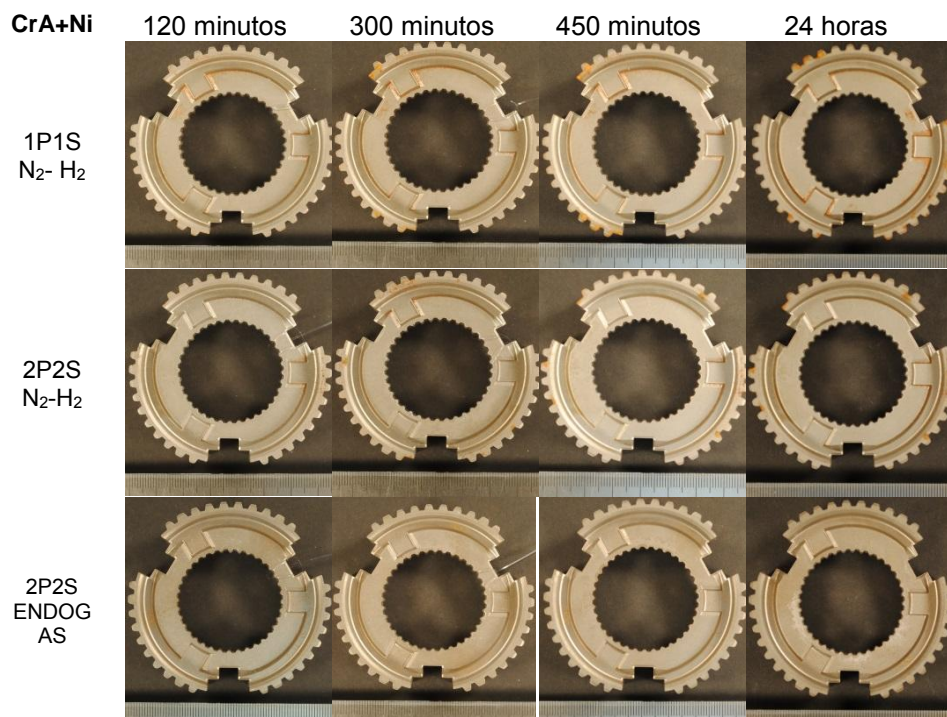


Figura 5. 23. Evolución de la superficie oxidada para el material CrA+Ni en función de la ruta de fabricación.

En todos los procesos, se observa un ligero aumento de la cantidad de óxidos superficiales al envejecer las muestras 24 horas. De todas formas, los porcentajes de óxidos totales resultan muy bajos para todas las vías de proceso. Este material presenta el mejor comportamiento en cuanto a su resistencia a la oxidación de todos los comparados.

Las Figura 5. 24 y Figura 5. 25 muestran la evolución de óxidos superficiales para el material CrM. Como puede observarse, este material es el más fácilmente oxidable, existiendo la misma tendencia para las tres rutas de procesos. Es importante notar que es el único en cuya composición se incluye sulfuro manganeso. Como se ha demostrado, el sulfuro de manganeso tiene una influencia negativa en la resistencia a la corrosión de ciertos materiales [13-15].

Capítulo 5. Cubos sincronizadores de alta densidad.

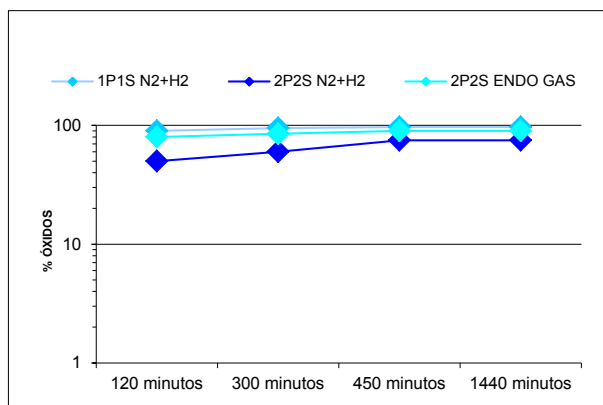


Figura 5. 24. Comportamiento a corrosión en función de la ruta de proceso para el material CrM.

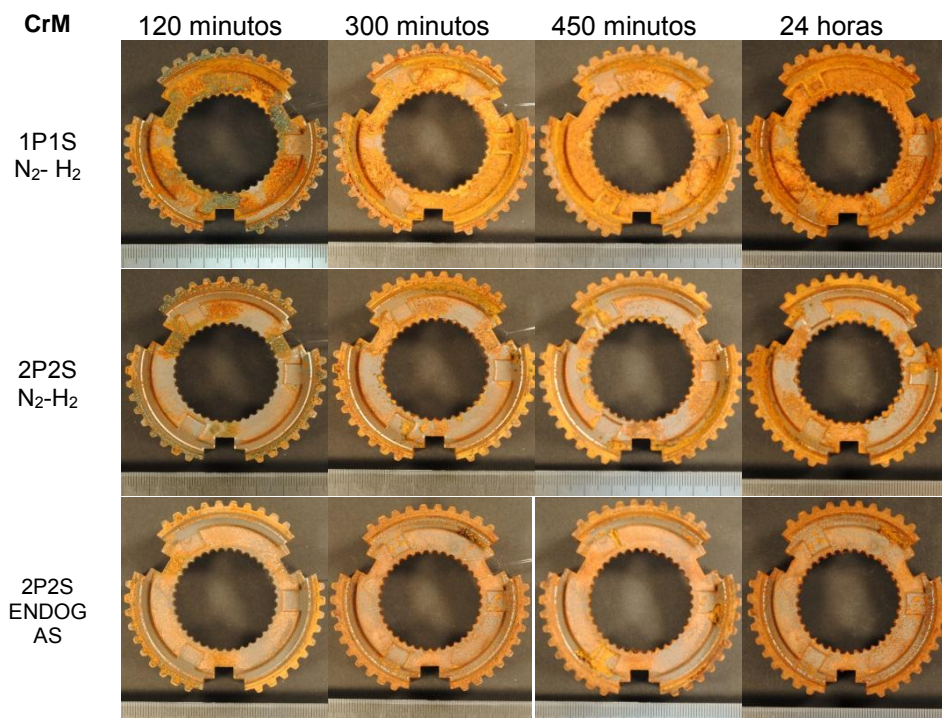


Figura 5. 25. Evolución de la superficie oxidada para el material CrM en función de la ruta de fabricación.

El proceso 1P1S/N₂-H₂ presenta valores de porcentajes de óxidos superficiales cercanos al 100% desde el inicio del ensayo, aumentando

progresivamente a lo largo del mismo. Las muestras fabricadas en 2P2S/ N_2-H_2 son las que presentan una menor tendencia a oxidarse en comparación con las otras dos vías de proceso, aunque los porcentajes finales sobrepasan el 70% de óxidos en superficie.

Para todos los procesos, se observa una cierta estabilización del avance de la oxidación a partir de los 450 minutos. La coloración de los óxidos incluye tonalidades negras, naranjas y rojas en todas las áreas de la pieza.

Para el material D AE, los resultados se muestran en la Figura 5. 26.

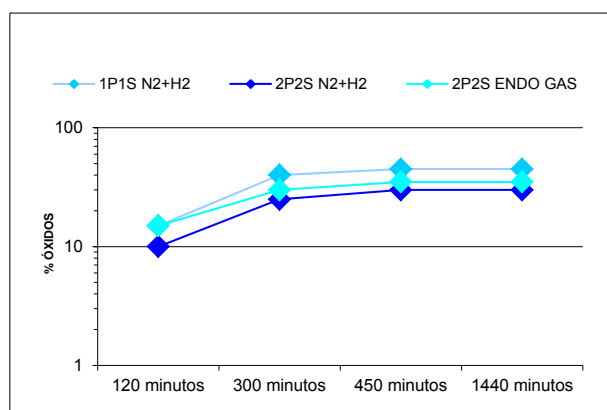


Figura 5. 26. Comportamiento a corrosión en función de la ruta de proceso para el material D AE.

El material D AE presenta un comportamiento a la oxidación intermedio entre los materiales anteriores, como se muestra en la Figura 5. 27. Procesado en 1P1S/ N_2-H_2 , se alcanzan los mayores porcentajes de óxidos, concentrados en las zonas de radio y cubo. Los colores predominantes son naranja en el cubo (que evolucionan a pardo-rojizo a lo largo del ensayo) y negros en el dentado.

La ruta de proceso 2P2S/ N_2-H_2 es la que mayor resistencia a la oxidación confiere a las muestras. Aparecen óxidos concentrados en las zonas del cubo y dentado exterior. De coloración anaranjada en la zona del cubo (evolucionan a pardo-rojizo a lo largo del ensayo) y negros en el dentado exterior. En el caso de la sinterización en atmósfera de endogás. Los óxidos aparecen concentrados en las zonas del cubo y dentado exterior, con coloración naranja negra respectivamente.

La Figura 5. 27 muestra la evolución de la oxidación.

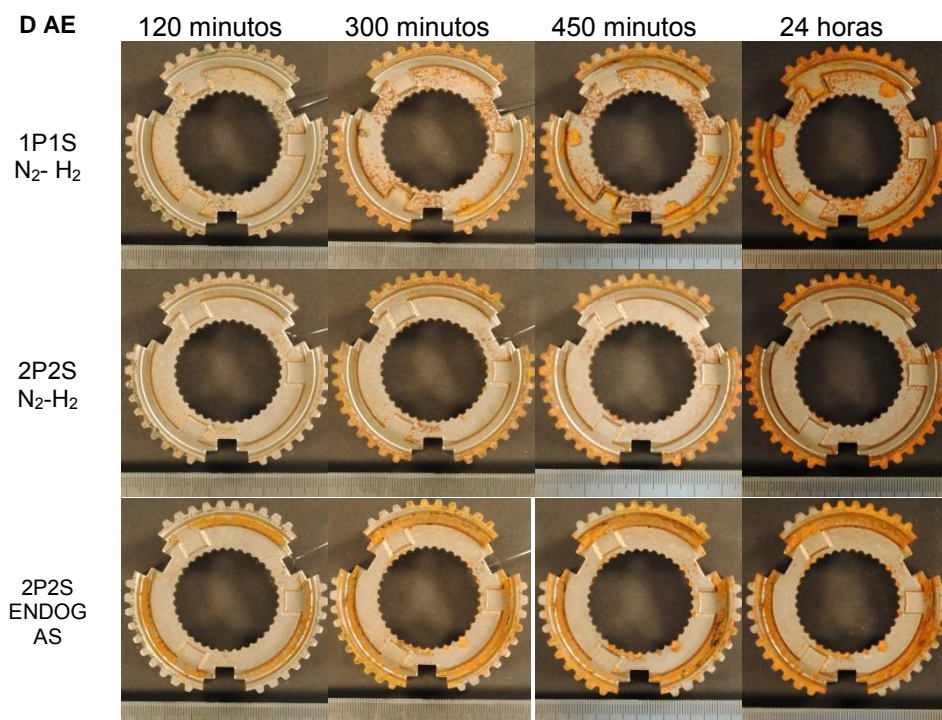


Figura 5. 27. Evolución de la superficie oxidada para el material D AE en función de la ruta de fabricación.

A partir de los 450 minutos, se observa una estabilización en la progresión del porcentaje de óxidos, alcanzando un valor máximo cercano al 50% para el proceso 1P1S/N₂-H₂.

En términos generales, los materiales CrM (especialmente) y D AE, se oxidan más y más rápidamente que los materiales CrA+Cu y CrA+Ni. Este último presenta el mejor comportamiento de los materiales ensayados, en los cuatro intervalos de evaluación. Para todos los ensayos, tras una exposición de 24 horas (1440 minutos), los óxidos presentan el mismo color que en la evaluación previa, aunque siempre con un tono más oscuro.

5.7. Conclusiones parciales.

Una vez obtenidos los resultados del análisis de los cubos sincronizadores procesados según las distintas rutas de fabricación, pueden obtenerse las siguientes conclusiones parciales:

Capítulo 5. Cubos sincronizadores de alta densidad.

- Al igual que en las probetas de tracción, se confirma que es posible llevar a cabo la sinterización de materiales con cromo en atmósferas de N_2-H_2 manteniendo unos niveles de descarburación similares a los presentados por materiales en cuya composición no se encuentran elementos con alta afinidad por el oxígeno.
- Respecto a la densificación, tanto en cubos como en probetas la ruta de proceso que incluye dos prensados y dos sinterizados es la manera más efectiva para conseguir un aumento en la densidad en todos los materiales analizados.
- En el caso de los cubos sincronizadores, se observa que la relación geometría producto-material utilizado tiene un gran peso en los procesos de prensado. Así, para los materiales más compresibles, como el D AE, es posible alcanzar ratios de densificación significativos en el segundo prensado en condiciones estables de proceso para las distintas zonas de la pieza. Sin embargo, para los materiales menos compresibles, como el CrM, el ratio de densificación está limitado por la geometría y en las secciones más esbeltas, a partir de cierto grado de densificación aparecen defectos importantes de prensado que invalidan el proceso.
- Cuanto mayor es la cantidad de elementos prealeados, menor es la compresibilidad del material. Incluso después de la presinterización, donde el material se ablanda a causa de una posible recrystalización, los materiales con más elementos de aleación no pueden alcanzar densidades similares a los materiales con elementos aleados por difusión.
- El efecto sobre las dimensiones del doble prensado también en el caso de los cubos tiene más peso que la propia composición química del material. Respecto a los diámetros exteriores, mayor densidad implica en todos los casos mayor dimensión, mientras que en el caso de los diámetros interiores este hecho se reproduce sólo en el material con elementos aleados por difusión (D AE). Para los materiales prealeados, mayor densidad no implica un mayor diámetro interior, sino que incluso puede darse el efecto contrario. Este fenómeno está relacionado con la microestructura.
- El sinterizado de materiales con contenidos medios en cromo, como el CrA+Ni, podría ser llevado a cabo en atmósferas de endogás. Sin embargo, es necesario asegurar una densificación significativa para limitar el acceso de la atmósfera al interior de la pieza.
- La composición química y la forma en la que los elementos de aleación se encuentran en el material (prealeados o aleados por difusión), junto con la velocidad de enfriamiento y la densidad antes del sinterizado son los factores claves para definir la microestructura del producto final sinterizado. Dada la importancia de la velocidad de enfriamiento en los procesos "*sinter-hardening*", sería conveniente analizar el impacto sobre las características del producto final de las distintas velocidades de enfriamiento, para definir así aquellas que

Capítulo 5. Cubos sincronizadores de alta densidad.

podrían resultar óptimas para la fabricación, en este caso de cubos sincronizadores.

Bibliografía

1. BOCCHINI, G.F., *The Influence of Porosity on the Characteristics of Sintered Materials*. The International Journal of Powder Metallurgy, 1986. 22: p. 185-202.
2. DLAPKA, M., DANNINGER, H., GIERL, C., LINDQVIST, B., *Defining the pores in PM components*. Metal Powder Report, 2010. 65: p. 30-33.
3. ENTRIALGO, A., BLANCO, J., *ILA 849: Análisis de la deformación de las referencias 5797 y 5800*. Informe confidencial Sinterstahl Asturias, 2005.
4. DANNINGER, H., GIERL, C., KREMEL, S., LEITNER, G., JAENICKE-ROESSLER, K., YU, Y., *Degassing and Deoxidation Processes during Sintering of Unalloyed and Alloyed PM Steels*. Powder Metallurgy Progress, 2002. 2: p. 125-140.
5. KALANTARI, A., AZADBEH, M., *Effect of Manufacturing Parameters on DP/DS Process- Production of High Dense Cr-Mo Steels*. Proceedings of PM World Congress, Florencia (Italia), Single Compaction Processing to High Density, 2010. 1: p. 557-565.
6. GARCÍA, P., CAMPOS, M., TORRALBA, J.M., *Dimensional consistency achieved in high-performance synchronizing hubs*. Revista de Metalurgia 2013. 49: p. 55-64.
7. AGUDÍN, A., BLANCO, J., GARCÍA, P., *ILA 363: Correlación entre las dimensiones y el error de forma en función de la densidad para la referencia 5769*. Informe confidencial Sinterstahl Asturias, 2004.
8. PETROVA, A.M., STEPICHEV, A.V., *Effect of Carbon on Volume Changes during the Sintering of an Iron-Chromium Material*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1998. 37: p. 270-273.
9. BOCCHINI, G.F., BAGGIOLI, A., GEROSA, R., RIVOLTA, B., SILVA, G., *Cooling rates of P/M steels*. International Journal of Powder Metallurgy, 2004. 40: p. 57-65.
10. MOLINARI, A., MENAPACE, C., SANTULIANA, E., STRAFFELINI, G., *A simplified model for the impact resistance of porous sintered steels*. Powder Metallurgy Progress, 2011. 11: p. 12-20.
11. LEPERA, F.S., *Improved etching technique to emphasize martensite and bainite in high strength dual-phase steel*. Journal of Metals, 1980. 32: p. 38-39.
12. HÖGANÄS AB, *Höganäs Handbook for Sintered Components: Metallography*. 1999: p. 177-179.
13. WANG, W.-F., *Effect of MnS powder addition and sintering temperature on the corrosion resistance of sintered 303LSC stainless steels*. Corrosion Science 2003. 45 p. 957-966.
14. WANG, W.-F., *Effect of MnS powder additions and vibratory ball peening on corrosion resistance of sintered 316LSC stainless steels*. Powder Metallurgy, 2005. 48: p. 151-155.

Capítulo 5. Cubos sincronizadores de alta densidad.

15. AGUDÍN, A., BLANCO, J., GARCÍA, P., *ILA 1047: Comparación del comportamiento a corrosión en cámara de niebla salina de materiales con y sin sulfuro de manganeso*. Informe confidencial Sinterstahl Asturias, 2008.

CAPÍTULO 6.

Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre los cubos sincronizadores en el proceso de “sinter-hardening”

6.1. Análisis químico.	162
6.1.1 Análisis contenido de carbono en pieza final sinterizada.	162
6.1.2 Análisis contenido de oxígeno.	163
6.2. Propiedades físicas.	165
6.2.1 Densidad.	165
6.2.2 Propiedades dimensionales.	165
6.3. Propiedades mecánicas.	167
6.3.1 Dureza.	167
6.3.2 Ensayo rotura.	168
6.4. Metalografía.	170
6.4.1 Porosidad.	170
6.4.2 Microestructura.	172
6.5. Conclusiones parciales.	174
Bibliografía	176

CAPÍTULO 6. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO SOBRE LOS CUBOS SINCRONIZADORES EN EL PROCESO DE “SINTER-HARDENING”.

Una vez analizados los resultados obtenidos en cubos y probetas, y a la vista de la importancia que la geometría tiene en las propiedades del producto final, es importante también evaluar la influencia de la velocidad de enfriamiento en las características cubo sincronizador sinterizado. Por otra parte, si se quiere evitar tratamientos térmicos después de la sinterización y obtener el máximo rendimiento de los materiales autotemplables en procesos “*sinter-hardening*”, el control de la velocidad de enfriamiento se convierte en un parámetro clave.

La correlación velocidad de enfriamiento-dureza (en general propiedades mecánicas) es conocida, pero lo que puede resultar menos obvio es la que existe entre dicha velocidad de enfriamiento y las dimensiones del producto sinterizado.

En los entornos industriales, donde las tolerancias de algunas características se reducen a micras, este fenómeno es bien conocido. Igualmente, en el campo práctico de la fabricación de millones de cubos sincronizadores, se ha observado cómo no todos los materiales responden de la misma manera ante variaciones significativas de este parámetro, y que materiales con elementos prealeados y materiales con elementos aleados por difusión, pueden comportarse de manera distinta.

A lo largo del siguiente capítulo se evaluará el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre las diferentes propiedades químicas, físicas y mecánicas del cubo sincronizador fabricado con cada uno de los cuatro materiales, según la ruta de procesado 1P1S, a 1135°C, en atmósfera de N₂-H₂ y manteniendo constantes el resto de las condiciones de proceso.

6.1. Análisis químico.

El análisis químico de los materiales se llevó a cabo mediante la medida de la cantidad de carbono y oxígeno en pieza final sinterizada, ya que estos elementos son los que tradicionalmente presentan mayor sensibilidad al proceso de sinterización y además son los que se encuentran definidos en el plan de control de los cubos sincronizadores. Para ello se utilizaron los equipamientos Leco descritos en el Capítulo 3, Materiales y Métodos: Técnicas de caracterización.

6.1.1 Análisis contenido de carbono en pieza final sinterizada.

Dado que el contenido inicial de grafito de las mezclas no era el mismo para todos los materiales (0,5% para los materiales CrA+Cu, CrA+Ni y D AE, 0,45% para el material CrM), el valor de carbono en pieza final no resulta tan relevante como el análisis de la variación de carbono desde mezcla de polvo a pieza final sinterizada. De ahí que en la Figura 6. 1 se represente el valor de esta variación, en este caso como pérdida de carbono.

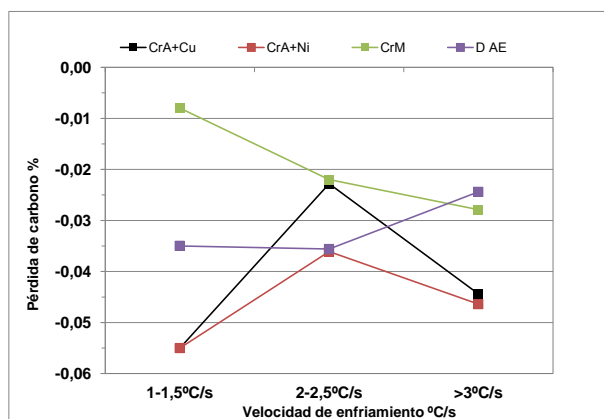


Figura 6. 1. Pérdida de carbono desde mezcla de polvo a pieza sinterizada para cada uno de los materiales en función de las distintas velocidades de enfriamiento.

El comportamiento de los materiales CrA+Cu y CrA+Ni es muy similar: con velocidades de enfriamiento muy altas o muy bajas, los casos extremos, se producen las mayores decarburaciones, mientras que para las velocidades de enfriamiento medias, la variación del contenido de carbono resulta mínima. Para el material CrM, a mayor velocidad de enfriamiento, mayor decarburación. Para el material D AE, la variación en el contenido de carbono cuando la velocidad de enfriamiento es baja o media es

prácticamente la misma, mientras que para velocidades altas, esta se atenúa ligeramente.

En el siguiente apartado se analizarán estos resultados junto a los del contenido de oxígeno.

6.1.2 Análisis contenido de oxígeno.

El contenido de oxígeno en los materiales tras el segundo sinterizado variando sólo las condiciones de la velocidad de enfriamiento se muestra en la Figura 6. 2. Al igual que en la evaluación de contenido de carbono, la información relevante desde el punto de vista del proceso es, no tanto el propio valor, sino la variación desde mezcla de polvo a pieza final sinterizada, ya que el contenido inicial en el polvo base no era el mismo para todos los materiales (0,18% para los materiales CrA+Cu y CrA+Ni; 0,12% para el material CrM y 0,09% para el D AE).

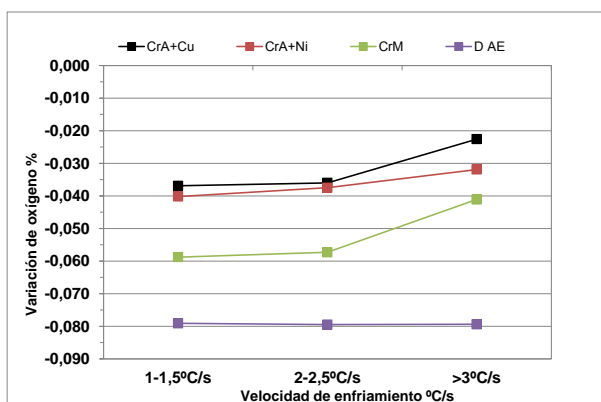


Figura 6. 2. Variación del contenido de oxígeno desde mezcla de polvo a pieza sinterizada para cada uno de los materiales en función de las distintas velocidades de enfriamiento.

El comportamiento de los tres materiales con cromo prealeado es el mismo: a mayor velocidad de enfriamiento, mayor contenido de oxígeno en el material final sinterizado. El contenido en oxígeno del material D AE, permanece prácticamente constante para todas las velocidades de enfriamiento, presentando además los valores más bajos, demostrando la poca afinidad de este material por el oxígeno y su mayor capacidad para reducir los óxidos presentes en el polvo base. Este hecho se debe a que este material es el único de los ensayados que no lleva cromo en su composición química.

En cuanto a los materiales con cromo, la explicación a estos resultados viene ligada a la forma en la que el horno gestiona los equipos que definen las

condiciones de esta parte del proceso de sinterizado: los ventiladores de la zona de choque térmico. Las condiciones de funcionamiento de estos ventiladores vienen definidas por las curvas de los mismos [1], que relacionan presión, caudal y revoluciones por minuto, y permiten programar las condiciones del ventilador en función de las condiciones de proceso que se quieran generar. Así, para velocidades muy altas, el volumen de gas que el ventilador debe gestionar aumenta, aumentando así la depresión en el interior del ventilador. Este hecho, hace que en aquellas zonas del circuito de gas en las que existen juntas o elementos acoplados, cuando el ventilador trabaja con depresiones altas, existe un mayor riesgo de que se produzcan succiones de aire del exterior del equipo hacia la atmósfera del horno.

En el caso de los ensayos realizados para distintas condiciones, puede deducirse que el estado de la instalación de sinterizado era correcto, ya que incluso con los ventiladores al 85% de su capacidad total, los contenidos en oxígeno máximos alcanzados no sobrepasan el 0,08%, valor aceptable para el sinterizado de materiales con cromo en los procesos de fabricación serie para temperaturas de 1120°C.

La gran afinidad por el oxígeno de los materiales prealeados con cromo, hacen que sean muy buenos indicadores tanto de la calidad de la atmósfera del horno, como del estado de la instalación, y de ahí que sean normalmente utilizados para probar y validar las nuevas instalaciones de sinterizado, o bien comprobar el estado de las mismas tras una intervención por mantenimiento, arranques tras períodos largos en parada o cualquier otra circunstancia excepcional.

Los contenidos en carbono y oxígeno deben interpretarse de forma conjunta, ya que contenido de oxígeno y descarburación superficial pueden estar relacionados [2]. De ahí que para velocidades de enfriamiento altas, la variación de carbono de los materiales con cromo sea mayor. Para las velocidades de enfriamiento bajas, la pérdida de carbono en los materiales CrA+Cu y CrA+Ni, no está asociada a la existencia de oxígeno, como demuestra el hecho de que en este caso los valores de oxígeno en el producto final sinterizado son los más bajos de los obtenidos en los distintos ensayos. En este caso, es posible que, dado que la velocidad de enfriamiento es notablemente baja, y al ser estos dos materiales menos templables que el CrM debido a su composición química, el inicio del temple se retrase. Durante el inicio teórico del templado, aún continuarían los fenómenos de reducción propios de los materiales con cromo en atmósfera de N_2-H_2 , cuya consecuencia es una disminución de carbono en la pieza sinterizada.

6.2. Propiedades físicas.

6.2.1 Densidad.

Los valores de densidad no presentaron diferencias significativas al variar la velocidad de enfriamiento. Los valores se muestran en la Figura 6. 3.

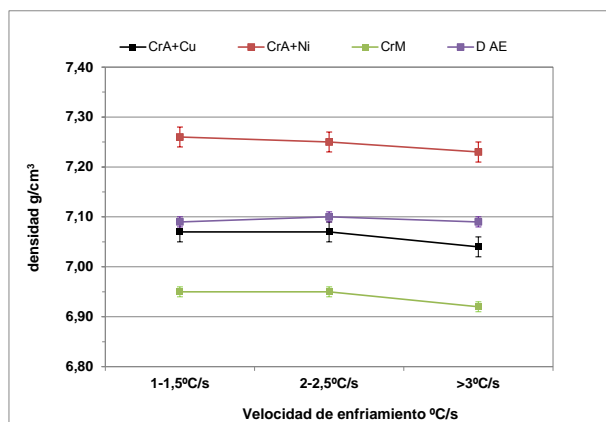


Figura 6. 3.Variación de la densidad en función de la velocidad de enfriamiento para cada material.

Las diferencias entre los valores de densidad con velocidad de enfriamiento baja (1-1,5 °C/seg) y media (2-2,5 °C/seg) son irrelevantes. Para ratios mayores (>3°C/seg) se puede apreciar una ligera disminución de los valores de densidad en los materiales CrA+Cu, CrA+Ni y CrM respectivamente, mientras que el material D AE es más estable, con todos los valores prácticamente constantes.

6.2.2 Propiedades dimensionales.

Los resultados dimensionales se han obtenido con una máquina de medición por coordenadas situada en un laboratorio con condiciones controladas de temperatura y humedad. Se midió uno de los diámetros exteriores y uno de los diámetros interiores de los cubos. Los resultados para el diámetro pueden encontrarse en la Figura 6. 4.

Capítulo 6. Efecto de la velocidad de enfriamiento en cubos sincronizadores.

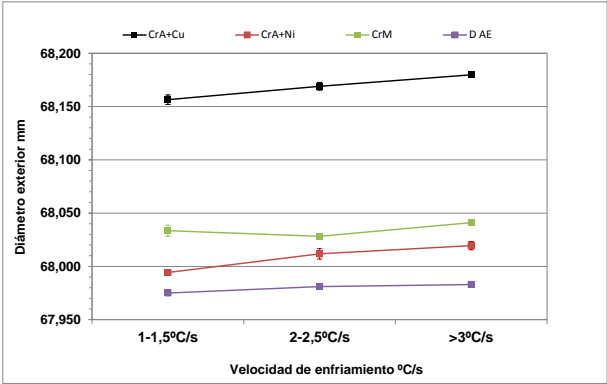


Figura 6. 4. Variación dimensional del diámetro exterior en función de la velocidad de enfriamiento.

La evolución del diámetro interior se muestra en la Figura 6. 5.

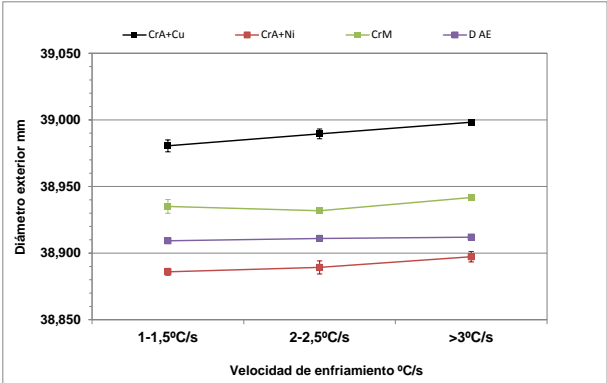


Figura 6. 5. Variación dimensional del diámetro exterior en función de la velocidad de enfriamiento.

La primera observación que se puede realizar al analizar los datos, es que el comportamiento de diámetros interiores y exteriores es coherente, es decir, ambos aumentan o disminuyen de manera conjunta. Este hecho confirma que la densificación se ha llevado a cabo de modo uniforme, y que no existen densificaciones locales o anisotropías que impliquen un comportamiento distinto entre los diámetros interiores y los exteriores. Si bien existen otros procesos en los que diámetros exteriores e interiores no mantienen un mismo patrón de variación dimensional, este es el comportamiento esperado para cubos sincronizadores producidos en procesos “*sinter-hardening*”.

Para los materiales CrA+Cu, CrA+Ni y D AE, la variación dimensional en función de la velocidad de enfriamiento es la esperada: a mayor velocidad de enfriamiento, mayores dimensiones finales. Este hecho se debe a que cuanto

más severas son las condiciones del temple, mayor es la cantidad de martensita generada en la reacción martensítica. El material CrM, es el material con mayor templabilidad de los cuatro comparados en esta tesis, gracias a su mayor contenido en cromo y en molibdeno, ambos en forma prealeada. Sin embargo, para este material las dimensiones no siempre se comportan de modo aparentemente coherente con la velocidad de enfriamiento, es decir, bajo ciertas condiciones de proceso, con velocidades de enfriamiento bajas, la dimensión es mayor que para condiciones más fuertes de velocidad de enfriamiento, lo que aparentemente es una contradicción metalúrgica. Similares resultados han sido obtenidos anteriormente en ensayos llevados a cabo con CrM por otros autores [3, 4].

La explicación a este fenómeno se encuentra al analizar el resultado dimensional no sólo teniendo en cuenta la velocidad de enfriamiento, sino también los resultados obtenidos en el carbono y el oxígeno. Para el CrM, debido a su gran templabilidad, incluso a velocidades de enfriamiento bajas la reacción martensítica se inicia. Esta reacción se ve favorecida además frente a los otros materiales analizados si se tiene en cuenta que este material, presenta la menor densidad, hecho que favorece la consecución de un mayor ratio de enfriamiento [5]. En el caso del cubo de CrM, cuando esta velocidad de enfriamiento es baja, la descarburación superficial es prácticamente nula, siendo igualmente muy bajo el contenido de oxígeno.

El mayor contenido de carbono cuando la velocidad de enfriamiento es baja, compensa el hecho de que la cantidad de martensita que se transforma es menor. El aumento de volumen que supone la transformación martensítica depende no sólo de la cantidad de martensita transformada, también de la cantidad de carbono que tenga el acero. El parámetro c de la celda tetragonal varía como $c = 2.861 + 0.116 \cdot \%C$ (Å). Considerando que en el caso del cubo de CrM las pérdidas de carbono han sido mayores conforme aumentaba la severidad del temple, aunque una mayor velocidad de enfriamiento haya conducido a una mayor cantidad de martensita, la distorsión se ha visto compensada porque el volumen de la celdilla era más pequeño.

6.3. Propiedades mecánicas.

6.3.1 Dureza.

Los resultados de dureza son coherentes con las condiciones de proceso para todos los materiales: a mayor velocidad de enfriamiento, mayor dureza. Se muestran en la Figura 6. 6.

Capítulo 6. Efecto de la velocidad de enfriamiento en cubos sincronizadores.

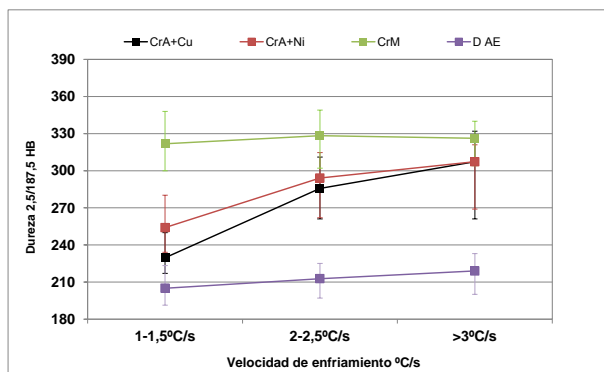


Figura 6. 6. Evolución dureza Brinell 2,5/187,5 en función de la velocidad de enfriamiento.

Los valores obtenidos para los materiales CrA+Cu y CrA+Ni para velocidades de enfriamiento bajas están muy por debajo de los que estos materiales pueden alcanzar, como se demuestra con velocidades de enfriamiento medias y altas. Así se confirma que el templado en ambos materiales no se ha llevado a cabo de manera completa y de ahí que la descarburación sea también mayor bajo estas condiciones de proceso. Para el material CrM en cambio, los valores de dureza son muy similares para las tres velocidades de enfriamiento, confirmando así la alta templabilidad del material. Para el material D AE, a pesar de que se consigue un aumento de dureza a medida que se aumenta la velocidad de enfriamiento, los valores finales obtenidos son mucho más bajos que los de los otros materiales analizados. Estos resultados son coherentes con el hecho de que, para este material, todos los elementos de aleación se encuentren aleados por difusión, en vez de prealeados.

El análisis de la dureza en función de la velocidad de enfriamiento no debe analizarse como una característica aislada para ningún material, pero en el caso de los materiales con cromo, resulta especialmente relevante la relación de la dureza con el contenido de carbono [6] y el contenido de oxígeno, que puede ayudar a explicar resultados inicialmente no esperados [7].

6.3.2 Ensayo rotura.

El ensayo se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que para analizar el comportamiento de los distintos materiales en función de la ruta de procesado y de la atmósfera de horno. Los resultados se detallan en la Figura 6. 7.

Capítulo 6. Efecto de la velocidad de enfriamiento en cubos sincronizadores.

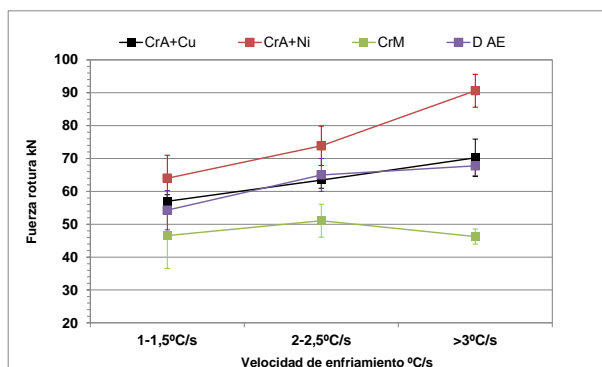


Figura 6. 7. Fuerza de rotura para cada uno de los cuatro materiales en función de la velocidad de enfriamiento.

Los materiales CrA+Cu y CrA+Ni, se comportan de modo muy similar, aumentando la fuerza de rotura al aumentar la velocidad de enfriamiento. En el caso del segundo material, cabe reseñar el bajo valor obtenido para la fuerza de rotura cuando las velocidades de enfriamiento son bajas, si se comparan con las obtenidas para el mismo material a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento. Este hecho se explica al analizar la microestructura: a pesar de que el contenido en níquel es de sólo un 1%, bajo estas condiciones de enfriamiento se observa claramente la presencia de austenita retenida (áreas enriquecidas en níquel).

En términos generales, el material CrA+Ni es el más completo, especialmente al templarse con altas velocidades de enfriamiento, ya que ofrece valores de fuerza de rotura, en general altos. En este caso, los valores obtenidos en cuanto a la dureza confieren a este material unas propiedades mecánicas y físicas muy interesantes desde el punto de vista de los requisitos de un producto como el cubo sincronizador.

Un resultado sorprendente respecto al material CrM es el hecho de que presente los valores más bajos de fuerza de rotura, valores muy distintos si se comparan con los de resistencia a tracción de dichos materiales obtenidos tras ensayos normalizados con probetas. La razón de esta diferencia es necesario buscarla en la forma en la que este ensayo se lleva a cabo. En el ensayo normalizado, el material se somete solamente a esfuerzos de tracción, ejercidos sobre cada uno de los extremos de las probetas. Este ensayo, en cambio, somete al producto a esfuerzos de compresión en una zona específica del cubo sincronizador, el dentado interior. Por ello no es posible correlacionarlo con la resistencia a tracción, ya que la naturaleza de ambos esfuerzos es totalmente distinta: tracción frente a compresión.

Al comparar estos resultados con los obtenidos en el capítulo 5. (Figura 5.7) se observa que los valores resultantes cuando la velocidad de enfriamiento

es alta ($>3^{\circ}\text{C/s}$) son ligeramente superiores a los obtenidos en la ruta de proceso simple prensado-simple sinterizado en atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$, con la misma velocidad de enfriamiento. Estas diferencias se deben al hecho de que, aunque la velocidad de enfriamiento ha sido la misma, la temperatura y el tiempo de sinterización han sido notablemente distintos. En este caso, los ensayos con diferentes velocidades de enfriamiento se han llevado a cabo a 1135°C y 40 minutos de sinterizado, mientras que en los ensayos procesando los cubos con distintas rutas de fabricación y distintas atmósferas de sinterización, las condiciones fueron 1125°C y 25 minutos.

6.4. Metalografía.

6.4.1 Porosidad.

La velocidad de enfriamiento define las propiedades mecánicas y dimensionales del producto fabricado, pero, si la composición y calidad de la atmósfera del horno son las correctas, la influencia de dicha velocidad en la superficie de la pieza es mayor que en el interior. De ahí que para cada material y condiciones de proceso, los análisis metalográficos se hayan llevado a cabo en superficie e interior (núcleo) de la pieza, con el fin de evaluar la posible influencia de las condiciones de proceso a igualdad de geometría y volumen del producto fabricado.

En el Anexo II, se muestran las imágenes de la porosidad en función de la velocidad de enfriamiento para cada uno de los materiales CrA+Cu , CrA+Ni , CrM y D AE .

En la Figura 6. 8. puede encontrarse una muestra de la porosidad en el interior de cada material cuando la velocidad de enfriamiento es $>3^{\circ}\text{C/s}$.

Se observa que la porosidad es homogénea, distribuida uniformemente, acorde con las densidades de los diferentes materiales tras el prensado y las condiciones de sinterización.

En los materiales con cromo, la escasa presencia de óxidos se corresponde con los valores de oxígeno medidos en las muestras tras el sinterizado y no se detectan concatenaciones de óxidos en los borde de partículas, ni en el interior ni en la superficie de los cubos sincronizadores (ver Figura 5.5, Capítulo 5). Este hecho confirma que el proceso de sinterización se ha llevado a cabo de forma correcta.

Capítulo 6. Efecto de la velocidad de enfriamiento en cubos sincronizadores.

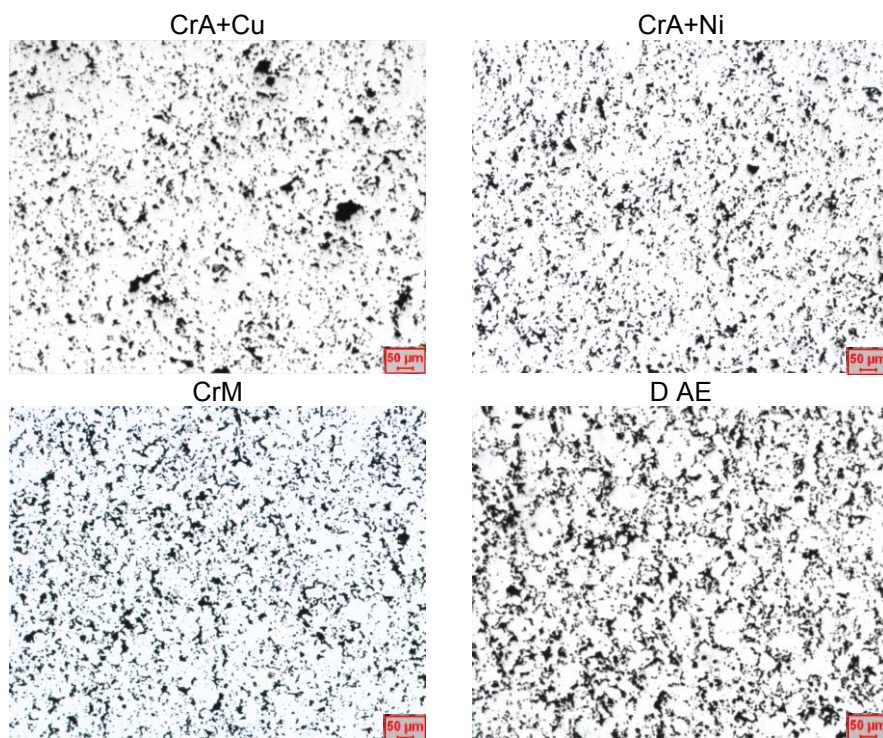


Figura 6. 8. Porosidad en el interior del cubos sincronizador cuando la velocidad de enfriamiento es $>3^{\circ}\text{C/s}$ para cada uno de los cuatro materiales.

Las micrografías confirman los valores de densidad: mientras que el material más denso se corresponde con el material CrA+Ni, el material CrM, presenta los mayores niveles de porosidad, de acuerdo a unos valores de densidades notablemente inferiores que para el resto de los materiales.

Es necesario notar que todos los materiales excepto el material CrA+Cu, presentan un ligero aumento de la densidad al pasar de pieza prensada a pieza sinterizada. El comportamiento diferente de este material se debe a la presencia de cobre mezclado en el material base, CrA. El hecho de que el material no esté aleado por difusión y que presente un tamaño de partícula bastante grande, hace que la porosidad secundaria resultante tras el sinterizado sea fácilmente detectable. Por otra parte, el efecto del cobre desde el punto de vista dimensional es el de provocar una aumento de volumen. Este hecho, junto a la porosidad secundaria, trae como consecuencia una disminución de la densidad desde pieza prensada a pieza final sinterizada.

6.4.2 Microestructura.

A continuación, (Figura 6. 9 y Figura 6. 10), se muestran las microestructuras para cada uno de los materiales y velocidades de enfriamiento.

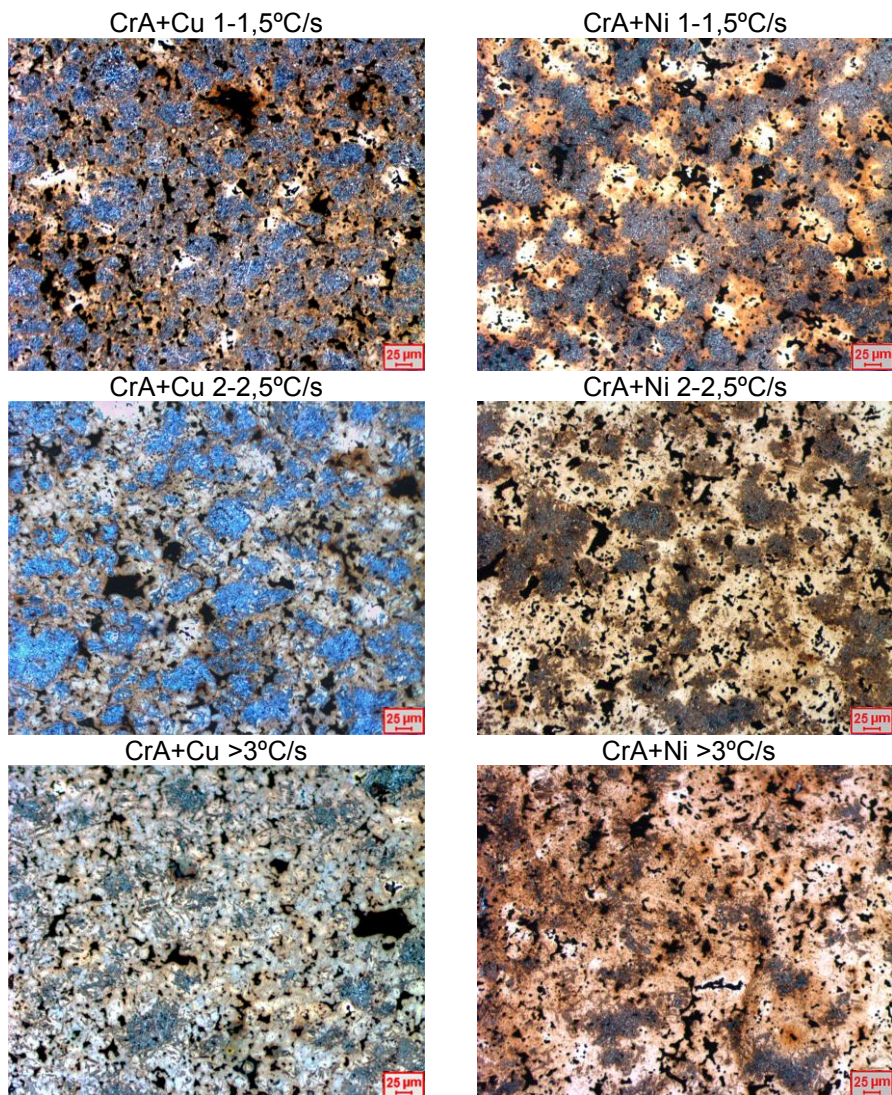


Figura 6. 9. Microestructuras de los materiales CrA+Cu y CrA+Ni en función de la velocidad de enfriamiento.

Capítulo 6. Efecto de la velocidad de enfriamiento en cubos sincronizadores.

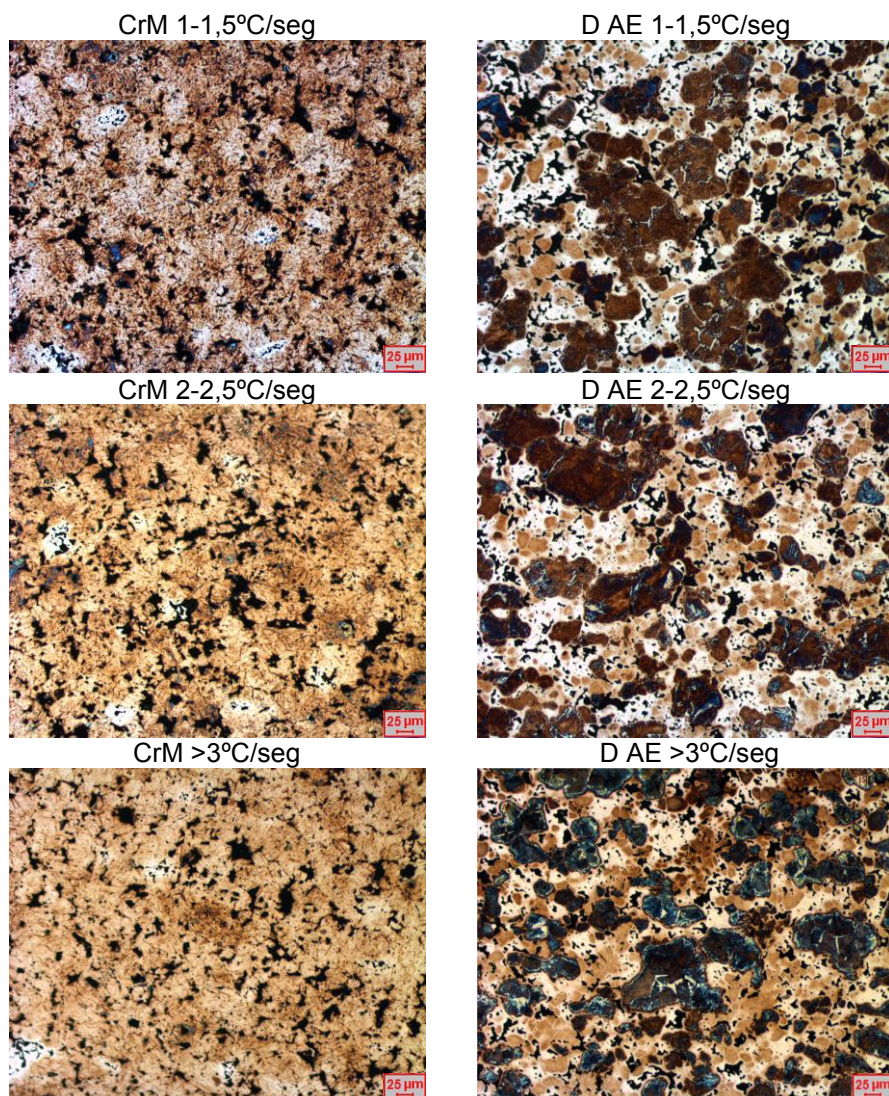


Figura 6. 10. Microestructuras de los materiales CrM y D AE en función de la velocidad de enfriamiento.

Para los materiales CrA+Cu y CrA+Ni las microestructuras se corresponden con las esperadas de acuerdo a las condiciones de proceso y las características de los dichos materiales. En general, se observa que a medida que la velocidad de enfriamiento aumenta, estas evolucionan hacia una mayor presencia de martensita. Con velocidades de enfriamiento bajas la microestructura es prácticamente 100% baínítica, a velocidades de enfriamiento medias, comienza a ser relevante la fase martensítica y para

velocidades de enfriamiento altas, el microconstituyente mayoritario es la martensita.

El material CrM, presenta una estructura totalmente homogénea incluso con velocidades de enfriamiento bajas, aunque en este caso, aparece fase bainítica, mientras que con velocidades de enfriamiento medias y altas la microestructura es prácticamente 100% martensítica.

El material D AE es el más estable en cuanto a su microestructura en función de la velocidad de enfriamiento, así como el más heterogéneo. Para todas las condiciones de proceso, pueden observarse perlitas frecuentemente rodeadas de ferritas (núcleo los primitivos polvos de hierro); zonas bainíticas-martensíticas, allí donde el cobre y el molibdeno están aleados por difusión; y zonas austeníticas, enriquecidas en níquel. A medida que aumenta la velocidad de enfriamiento la cantidad de áreas bainíticas-martensíticas aumentan.

En términos generales, puede decirse que las microestructuras observadas son coherentes con los valores de dureza medidos y con la composición y naturaleza de cada material. Así, los materiales CrM y D AE, presentan las microestructuras más diferentes entre sí: total homogeneidad en el caso del primero y total heterogeneidad en el del segundo, como corresponde a una composición química con elementos de aleación totalmente prealeados (CrM) o totalmente aleados por difusión (D AE). En el caso de los materiales CrA+Cu y CrA+Ni, la presencia de elementos de aleación mezclados sobre un material 100% prealeado como es el CrA, tiene como consecuencia la aparición de microestructuras más heterogéneas que las del CrM, con zonas de mayor templabilidad y porosidad secundaria allí donde se encontraban partículas de cobre para el CrA+Cu, y con áreas de austenita retenida correspondiente a las zonas enriquecidas en níquel en el caso del CrA+Ni. La evolución de las microestructuras con la velocidad de enfriamiento es la esperada para todos los materiales.

6.5. Conclusiones parciales.

Tras analizar las propiedades de los cubos sincronizadores procesados en atmósfera de N_2-H_2 , por la ruta 1P1S y con distintas velocidades de enfriamiento, pueden obtenerse las siguientes conclusiones parciales:

- Además de la evidente relación entre velocidad de enfriamiento y dureza, se ha demostrado que esta también influye decisivamente en otras propiedades, como las dimensionales, de forma decisiva en cuanto a la calidad del cubo sincronizador. Así, si la velocidad de enfriamiento no es la correcta, es posible que los cubos sincronizadores no cumplan los requisitos de calidad de dentado definidos en los planos [3, 8].

Capítulo 6. Efecto de la velocidad de enfriamiento en cubos sincronizadores.

- Los materiales 100% prealeados con elementos de alta afinidad por el oxígeno, como el cromo, pueden presentar un comportamiento diferente al esperado en un principio al variar la velocidad de enfriamiento. Este hecho es relevante para diseñar los procesos de producción y sus límites, consiguiendo de esta manera que la fabricación se lleve a cabo de manera robusta.
- Por otra parte, la respuesta de los materiales al incremento de la velocidad de enfriamiento es un parámetro que aporta información acerca del estado de las instalaciones, especialmente los ventiladores de la zona de enfriamiento rápido.
- El proceso de fabricación de cubos sincronizadores no debe analizarse teniendo en cuenta unos únicos resultados o condiciones de proceso. Se ha demostrado que los resultados están relacionados entre sí, al igual que la variación de ciertos parámetros de proceso puede implicar también variaciones en el resto del proceso que permanece teóricamente constante. Así, la variación de la velocidad de enfriamiento puede afectar no sólo a la dureza de los materiales a procesar, sino también a las condiciones de trabajo de los equipos de fabricación, y estas a su vez a otras características del material como puede ser el contenido de carbono o de oxígeno en pieza final sinterizada.

Bibliografía

1. EISENMANN_AG, *Characteristics of radial-fan*. Manual horno Eisenmann Sinterstahl Asturias, 1998.
2. HOLM, T., MALAS, A., WIBERG, S., *Furnace atmospheres No.8 Sintering of steels*. Linde AG, 2011.
3. GARCÍA, P., *Comportamiento del acero prealeado Astaloy Cromo durante el sinterizado en un horno de atmósfera reductora*. Proyecto de investigación. Departamento Materiales, Escuela Superior Minas Oviedo, 2005.
4. BERG, S., MAROLI, B., *Process Route Influence on Performance of PM Steels Prealloyed with Chromium*. Advances in Powder Metallurgy&Particulate Materials, published by MPIF, 2004. 7: p. 41-49.
5. HATAMI, S., MALAKIZADI, A., NYBORG, L., WALLIN, D., *Critical aspects of sinter-hardening of prealloyed Cr-Mo steel*. Journal of Materials Processing Technology, 2010. 210: p. 1180-1189.
6. CASTRO, F., VEIGA, A., BAUMGAERTNER, F., HEYDE, J., SACCAROLA, E., BUENO, S., *Endogas sintering of a Cr-containing PM steel*. Proceedings of PowderMet Congress, Nashville (EE.UU.), 2012. Publicado en CD-ROM, ISBN: 978-0-9853397-2-2.
7. DOBRZANSKI, L.A., MUSZTYFAGA, M., *Effect of cooling rates on sinter-hardened steels*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering., 2009. 37(2): p. 630-638.
8. *DIN 5480-1. Splined connections with involute splines based on reference diameters*. 2006.

CAPÍTULO 7.

Análisis de resultados

7.1. Análisis químico.	180
7.1.1 Análisis del contenido de carbono en pieza final sinterizada.	180
7.1.2 Análisis del contenido de oxígeno.	181
7.2. Propiedades físicas.	182
7.2.1 Densidad.	182
7.2.2 Propiedades dimensionales.	184
7.3. Propiedades mecánicas.	186
7.3.1 Dureza.	186
7.3.2 Ensayo tracción (probetas) - ensayo rotura (cubos).	187
7.4. Conclusiones parciales.	189
Bibliografía	191

CAPÍTULO 7. ANÁLISIS DE RESULTADOS

El objetivo de este capítulo es el de comparar los resultados obtenidos en cubos y probetas en aquellos ensayos en los que las condiciones de proceso hayan sido las mismas, analizando similitudes y diferencias y, en caso de que estas últimas sean realmente significativas, buscar la explicación a este fenómeno, para obtener una visión global del comportamiento de cada producto en función del proceso, pero también de la geometría de la pieza a producir.

En la industria pulvimetalúrgica, se sabe que las propiedades teóricas de los materiales definidas a través de probetas, no siempre se reproducen exactamente en otro tipo de producto. La geometría, los gradientes de densidad entre distintas partes de una misma pieza o los esfuerzos a los que son sometidos en función, influyen sobre las propiedades de los materiales y sobre su respuesta, de ahí que la comparación entre probetas y cubos sincronizadores resulte interesante desde el punto de vista teórico, pero especialmente desde el punto de vista práctico de la fabricación en serie de millones de piezas.

7.1. Análisis químico.

7.1.1 Análisis del contenido de carbono en pieza final sinterizada.

La evolución del contenido de carbono desde mezcla de polvo hasta carbono combinado en pieza final sinterizada se muestra a continuación (Figura 7. 1).

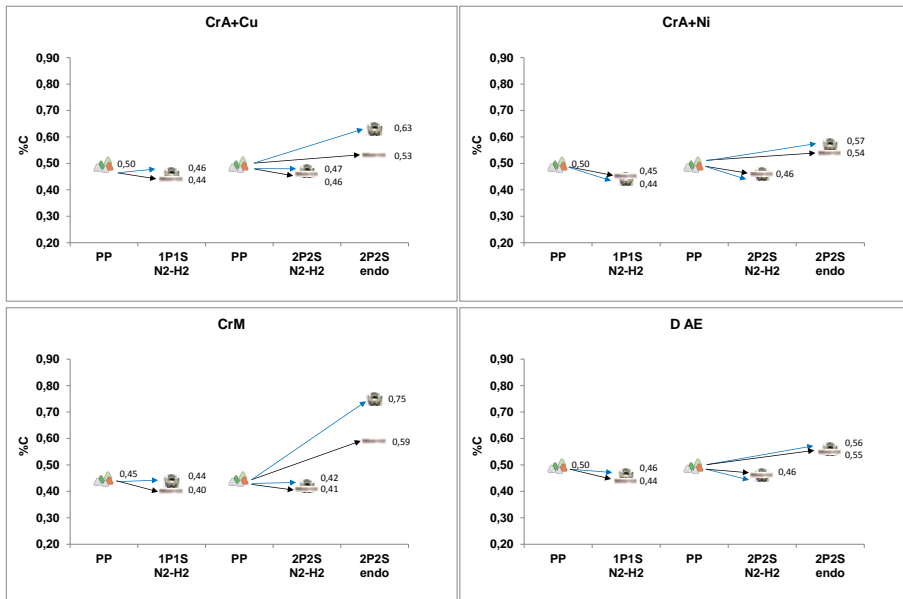


Figura 7. 1. Comparación de la evolución del contenido de carbono combinado en función de la ruta de procesado y de la atmósfera de sinterización.

Los materiales CrA+Cu y CrA+Ni, presentan unos valores de carbono en pieza final sinterizada muy similares entre cubos y probetas en las rutas de proceso cuya atmósfera de sinterización es N₂-H₂. Los valores de los cubos sincronizadores son ligeramente superiores probablemente al hecho de que las densidades de los cubos son superiores a los de las probetas en todos los pasos de proceso, evitando así una mayor descarburación. Cuando el sinterizado se realiza en atmósfera es endogás, el carbono presente en las probetas de ambos materiales es prácticamente el mismo, pero no así el de los cubos. El material CrA+Cu, presenta una carburación muy superior a la del material CrA+Ni. Este hecho puede deberse a dos posibles factores: por una parte, la densidad del CrA+Ni tras el segundo prensado es más alta que la del CrA+Cu y por otra, en este material, a partir de 1083°C se genera una porosidad secundaria debida al cobre que produce un aumento de la superficie específica del material. Cuando esta atmósfera contiene un alto

porcentaje de CO, como sucede en la atmósfera de endogás, y el material a sinterizar contiene elementos de alta afinidad por el oxígeno, la actividad de este gas sobre la pieza es menor cuanto mayor es su densidad y mayor cuanto más superficie específica de material quede expuesta a la atmósfera de sinterizado.

El material CrM, se comporta de modo similar a los materiales anteriores para las atmósferas de N_2-H_2 . Sin embargo, la carburación alcanzada al sinterizar con atmósfera de endogás, es más elevada. Mientras para dichos materiales está en el entorno del 0,07-0,13%, para el CrM alcanza el 0,14% en probetas (0,59%C en pieza frente a 0,45% en mezcla de polvo) y hasta el 0,3% en los cubos (0,75%C en pieza frente a 0,45% en mezcla de polvo). Para este material, la densidad de las probetas tras el segundo prensado es notablemente superior a la de los cubos, y este hecho hace que la carburación en atmósfera de endogás sea menor que en los cubos.

En el caso del material D AE, se observa que la influencia de la densidad no es tan acusada como para los materiales con cromo, ya que el contenido en carbono en pieza final sinterizada tanto en probeta como en cubo es prácticamente el mismo para cada una de las rutas de proceso. En el caso de las atmósferas N_2-H_2 , se produce una descarburación en el entorno de 0,04%-0,05% similar para ambos productos, tanto en proceso de paso simple (1P1S) como en proceso de paso doble (2P2S). Dado que la atmósfera de endogás tiene carácter carburante, en este caso se produce una carburación en el entorno del 0,05%.

7.1.2 Análisis del contenido de oxígeno.

El contenido de oxígeno para cada material en función de la ruta de fabricación se muestra en la Figura 7. 2.

Para los materiales con cromo en su composición, las diferencias entre los valores de oxígeno obtenidos en cubos y probetas, se deben principalmente a las diferencias de densidad entre las piezas. Las densidades de los cubos sincronizadores fabricados con los materiales CrA+Cu y CrA+Ni, son superiores a los de las probetas de tracción en todas las etapas de proceso (como se verá más adelante). Esta densificación superior, reduce los efectos oxidantes de la atmósfera de endogás sobre el producto a sinterizar, de ahí que se logre incluso una ligera reducción frente al contenido de oxígeno inicial de la mezcla de polvo.

En el caso del material CrM, para la atmósfera de N_2-H_2 , el contenido en oxígeno de las probetas es ligeramente superior al de los cubos. Este hecho puede deberse a la forma en la que la muestra para el análisis es tomada de la pieza sinterizada: en el caso de la probeta, debe cortarse (en seco) una

Capítulo 7. Análisis de resultados.

cantidad del material, cantidad que será muy similar independientemente de dónde se tome. En el caso de los cubos, el material suele tomarse del dentado exterior o incluso es posible sinterizar pequeñas probetas testigo junto con los cubos. En todo caso, la geometría de la zona de la que se obtiene la muestra en los cubos es de menor espesor que la de las probetas.

Este hecho, que favorece las reacciones de reducción en las atmósferas no oxidantes, actúa de manera opuesta en la atmósfera de endogás, y de ahí que el contenido en oxígeno de los cubos sincronizadores sinterizados en endogás sean muy superiores a los de las probetas, aunque en ambos caso, el hecho de que el material contenga un 3% de cromo hace que los valores de pieza final sinterizada sean extraordinariamente altos frente a los iniciales en la mezcla de polvo [1].

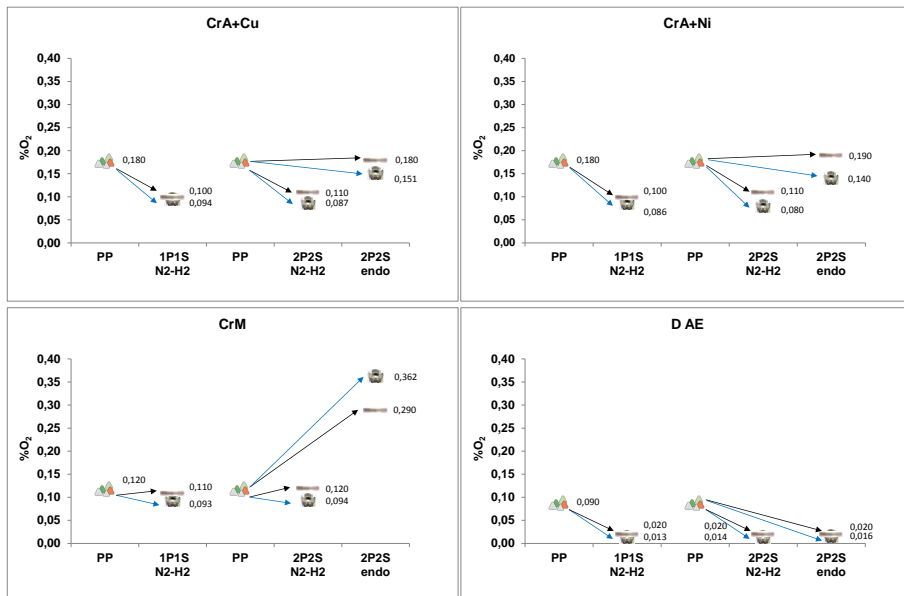


Figura 7. 2. Evolución del contenido de oxígeno en función de la ruta de procesado y de la atmósfera de sinterización.

7.2. Propiedades físicas.

7.2.1 Densidad.

A continuación (Figura 7. 3) se comparan las densidades obtenidas en cada paso de proceso para cubos y probetas. Es necesario recordar que en el caso de las probetas, la densidad del primer prensado (PP) se definió como la alcanzada por el material para una presión de compactación de 600 MPa,

Capítulo 7. Análisis de resultados.

mientras que en el segundo prensado (RP) se definió la densidad objetivo en $7,2 \text{ g/cm}^3$.

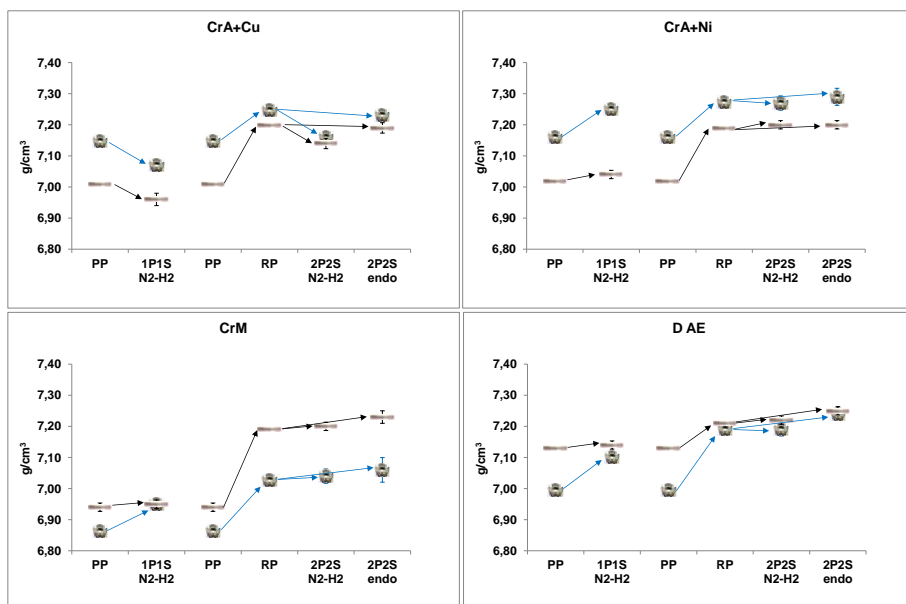


Figura 7. 3. Evolución de la densidad para cada uno de los materiales en función de la ruta de procesado.

En el caso de los cubos, para los materiales CrA+Cu, CrA+Ni y CrM, los objetivos iniciales no fueron tan concretos, es decir se definió como objetivo para la densidad el valor más alto alcanzable en condiciones estables de proceso. Así, para los dos primeros materiales se alcanzaron densidades por encima de $7,10 \text{ g/cm}^3$, en el primer prensado, que se reducen tras el sinterizado en el material CrA+Cu debido a la porosidad secundaria generada por el cobre. Sin embargo, el incremento de densidad del segundo prensado fue muy inferior al obtenido en las probetas, a pesar de lo cual las densidades de los cubos siempre se mantuvieron por encima de las de dichas probetas. En el caso del material CrM, la relación de densidades entre cubos y probetas fue la opuesta a la de los dos materiales anteriores: las probetas alcanzan valores de densidad superiores a los de los cubos para todos los pasos de proceso. Este hecho se debe a que para este material, a partir de densidades en el entorno de $6,9 \text{ g/cm}^3$ para el primer prensado y de 7 g/cm^3 para el segundo, comienzan a observarse síntomas de que estos procesos de prensado no son estables ni robustos: las presiones de compactación entre piezas no son similares, aparecen defectos estructurales importantes [2, 3] y, a igualdad de recuperación elástica de los utillajes, la calidad del producto no se mantiene constante. Es por esto que las densidades de los cubos sincronizadores para este material se mantienen por debajo de las de

Capítulo 7. Análisis de resultados.

las probetas para todos los pasos de proceso. En el caso del material D AE, los ratios de densificación fueron los definidos en el plan de control de la fabricación serie.

7.2.2 Propiedades dimensionales.

Como se describió en el apartado de proceso experimental, el cambio dimensional se refiere a la dimensión longitud de la probeta de tracción, obtenida relacionando el valor del utillaje del primer prensado con el valor de dicha dimensión en pieza final. Los datos obtenidos se muestran en la Figura 7. 4.

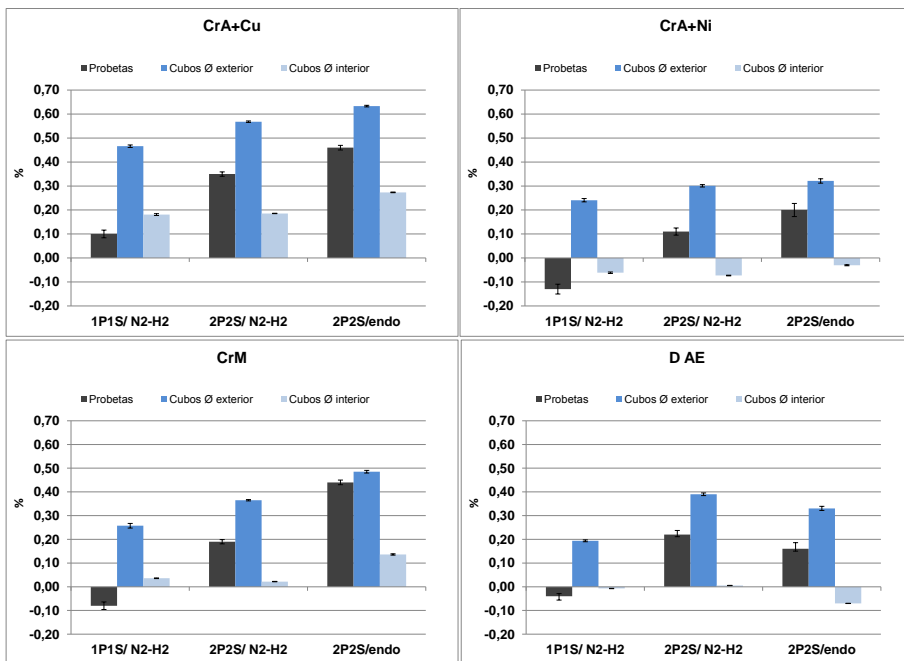


Figura 7. 4. Variación dimensional en función de la ruta de fabricación.

El comportamiento dimensional en función de la ruta de procesado para cubos sincronizadores y probetas de tracción, ya ha sido analizado en los capítulos anteriores. En este caso, se compararán los resultados de ambos tipos de producto, teniendo en cuenta que la variación dimensional de las probetas, conceptualmente, es más parecida a la de los diámetros exteriores de los cubos, ya que ambas dimensiones corresponden al exterior de la pieza, con la salvedad de que mientras la primera corresponde a una dimensión lineal, los diámetros son valores radiales.

Sinterizado en atmósfera N_2-H_2 :

Para el material CrA+Cu, el comportamiento de cubos y probetas es similar. Todas las dimensiones analizadas presentan variación dimensional positiva debida al efecto del cobre. Para las probetas, esta variación dimensional es menor que la del diámetro exterior de los cubos, resultado lógico si se tiene en cuenta que la densidad de los cubos ha sido superior a la de las probetas para todas las fases del proceso.

En el caso del CrA+Ni, efecto contractor del níquel hace que el comportamiento del material sea totalmente diferente al del CrA+Cu. Cuanto mayor es la densidad, más positiva es la variación dimensional. Este hecho se repite tanto en cubos como en probetas. Cuando las probetas se procesan con un único prensado, su densidad está muy por debajo de la alcanzada por los cubos en esta misma ruta de proceso. Este hecho se traduce en una variación dimensional negativa en la longitud de las probetas, mientras que para el diámetro exterior, esta es positiva. Los diámetros interiores en este caso presentan también variación dimensional negativa, pero este hecho es un efecto de la alta densidad y la microestructura del material [2, 3]. Al aumentar la densidad de ambos productos, procesándolos por doble prensado-doble sinterizado, el cambio dimensional de las probetas se hace positivo, aumenta el de los diámetros exteriores y disminuye el de los interiores.

El comportamiento del material CrM es muy similar al de CrA+Ni, aunque al no contener níquel la variación dimensional positiva es mayor. Aunque numéricamente los datos puedan ser similares, es necesario tener en cuenta que las densidades de cubos y probetas procesados con este material son notablemente inferiores a las obtenidas con CrA+Ni, con lo cual el efecto de la menor densidad y de la falta de níquel se compensan. En el caso del diámetro interior de los cubos sincronizadores, la baja densidad hace que el cambio dimensional sea positivo.

Para el D AE se observa que la densidad es el parámetro clave para definir el cambio dimensional. Así, cuando la ruta de proceso incluye doble prensado, el cambio dimensional es positivo tanto para cubos como para probetas, mientras que en la ruta de simple prensado, el de las probetas es negativo y el de los diámetros exteriores es mucho menor. En el caso de los diámetros interiores, se observa que la variación dimensional es prácticamente la misma con independencia de la densidad.

Sinterizado en atmósfera endogás:

En el caso de la sinterización en atmósfera de endogás, es necesario notar que la variación dimensional para todos los materiales con cromo es siempre mayor que la obtenida al sinterizar en atmósfera de N_2-H_2 , a pesar de que la velocidad de enfriamiento es menor. El efecto de hinchamiento que se

produce en estos materiales debido a la generación de óxidos de cromo, y al hecho de que no se produce ninguna contracción por crecimiento de los cuellos de sinterizado, afecta tanto a cubos como a probetas, y es tanto más relevante cuanto mayor es el contenido en cromo del material. (Para el CrA+Cu el efecto está además magnificado por el cobre).

Para el D AE, al no contener elementos de alta afinidad por el oxígeno, el cambio dimensional del sinterizado en atmósfera de endogás es menor que al sinterizar en N_2-H_2 (doble prensado) debido a la menor velocidad de enfriamiento, que hace que las fases martensítico-bainíticas sean menores y con ello la variación dimensional. El comportamiento en este caso de cubos y probetas también es similar.

7.3. Propiedades mecánicas.

7.3.1 Dureza.

Confrontar los valores obtenidos en cubos y en probetas procesados bajo unas mismas rutas de fabricación (Figura 7. 5) ofrece información adicional acerca de la influencia de la geometría del producto sobre la dureza, ya que cubos y probetas se fabricaron con el mismo material y se sinterizaron a la vez.

En el caso del proceso de doble paso con sinterización en atmósfera de endogas, la diferencia de dureza entre cubos y probetas no resulta relevante. Sin embargo, en los procesos de sinterizado con atmósfera N_2-H_2 , los valores de dureza en las probetas siempre son significativamente mayores que para los cubos, tanto en ruta de procesado 1P1S como en 2P2S, para todos los materiales e independientemente de las diferencias de densidad entre ambos tipos de pieza. Este resultado es coherente con los obtenidos anteriormente en los que se demuestra que la velocidad de enfriamiento no sólo depende de las condiciones de proceso, sino también de la geometría de la pieza a sinterizar [4]. Para unas mismas condiciones de proceso, la velocidad de enfriamiento en cubos y probetas es distinta, mayor en estas últimas debido a la menor masa y diferente geometría, por lo cual, los valores de dureza son también mayores que para los cubos. Este resultado coincide con otros similares que demuestran la influencia de la geometría sobre la velocidad de enfriamiento y en consecuencia sobre la dureza de la pieza tras el templado [5-7].

Capítulo 7. Análisis de resultados.

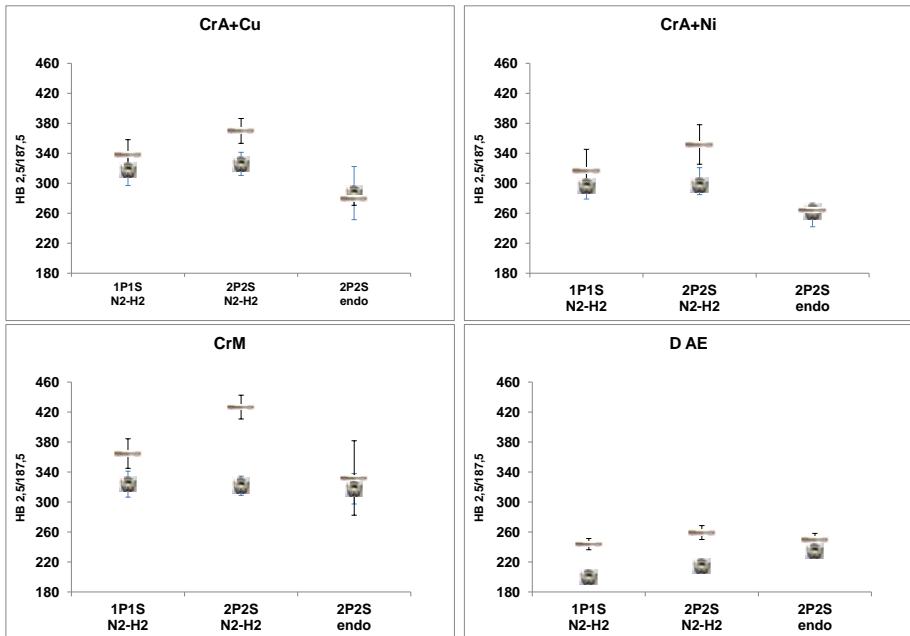


Figura 7. 5. Comparación de dureza en función de la ruta de procesado para cubos y probetas.

7.3.2 Ensayo tracción (probetas) - ensayo rotura (cubos).

Para comparar el comportamiento mecánico de ambos productos se toman los valores de la resistencia a tracción para las probetas, y la carga de rotura en el ensayo de los cubos sincronizadores. La naturaleza de las fuerzas aplicadas sobre ambos tipos de producto, es totalmente distinta. Mientras las primeras están sometidas única y exclusivamente a tensiones a tracción, en los cubos sincronizadores el dentado interior soporta tensiones a compresión en el diámetro menor del dentado interior, y la zona de las ranuras, tensiones a tracción. Sin embargo, esta diferencia en las condiciones de ensayo y en el tipo de producto no se traduce en resultados totalmente dispares entre cubos y probetas. Así, se observa una cierta correlación para algunos materiales entre los resultados del ensayo de tracción y el ensayo de rotura: ambos valores aumentan o disminuyen de forma similar dependiendo del tipo de proceso.

Los resultados se resumen en la Figura 7. 6.

Capítulo 7. Análisis de resultados.

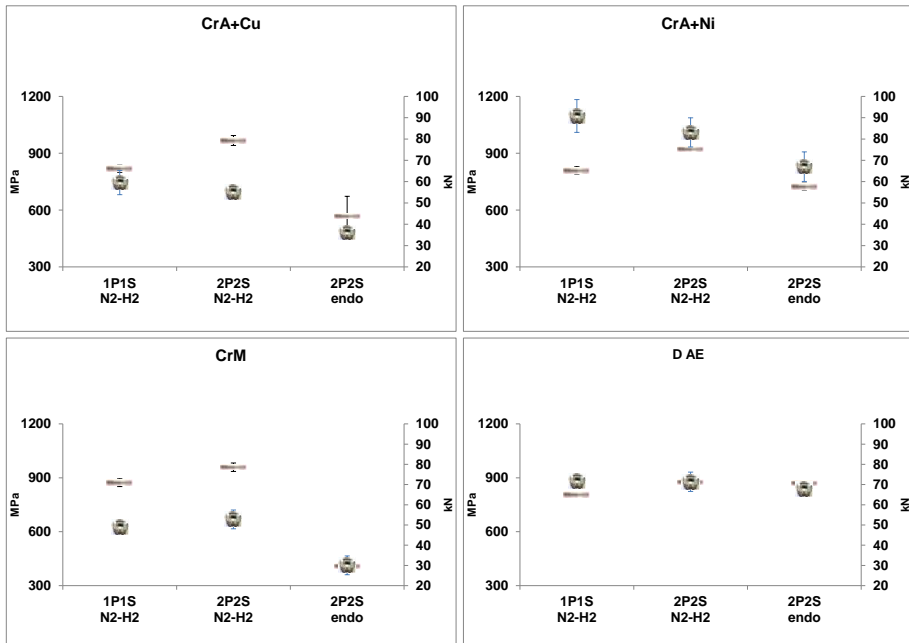


Figura 7. 6. Ensayo de rotura (cubos) y de tracción (probetas) para cada uno de los materiales en función de la ruta de procesado.

Sin embargo, aunque las condiciones de sinterizado han sido las mismas para ambos productos, es necesario tener en cuenta que las densificaciones han sido totalmente distintas, debido tanto a la naturaleza de los propios materiales como a la geometría de los productos fabricados. Para los materiales CrA+Cu y CrA+Ni, la densidad de los cubos siempre se situó por encima de la de las probetas, al contrario que para el CrM. Sin embargo, los resultados de cubos y probetas para el CrA+Cu y el CrM son muy similares.

Por otro lado, al comparar los resultados entre el CrA+Cu y el CrA+Ni, se observa que si bien los valores alcanzados por las probetas son similares para ambos materiales, el CrA+Ni presenta valores notablemente más altos para los cubos sincronizadores que el CrA+Cu. Este hecho está relacionado con la microestructura y fragilidad de los materiales, y también con la forma de aplicar el esfuerzo, como se comentó anteriormente. Sin embargo, si sólo se tuvieran en cuenta los resultados de las probetas de tracción, se podría concluir que el comportamiento de ambos materiales podría ser similar.

Para materiales con estructura más heterogénea y menos frágil, como el D AE, es posible alcanzar valores de resistencia a tracción similares a las de materiales con propiedades mecánicas superiores [8-10] y mejores aún cuando el ensayo se realiza en cubos.

Todos los materiales con cromo en su composición presentan una pérdida de propiedades mecánicas cuando se sinterizan en atmósfera de endogás, siendo este empeoramiento más acusado cuanto mayor es el contenido de cromo del material.

7.4. Conclusiones parciales.

A lo largo de este capítulo se ha observado cómo las propiedades de los distintos materiales pueden variar significativamente con el producto a fabricar. Los resultados obtenidos del análisis de probetas de tracción no siempre son reproducibles o similares en otros productos, como es el cubo sincronizador y por ello en ocasiones las probetas se obtienen directamente de las piezas finales sinterizadas [11, 12]. Por otra parte, la geometría del componente junto con la naturaleza del material, pueden hacer no viable la consecución de ciertas propiedades en algunos productos mientras que en otros sí resultan asequibles. El ejemplo más claro se ha analizado al comparar las densidades posibles de obtener en cubos y probetas para el material CrM: mientras en las probetas se alcanzaron densidades por encima de $7,1 \text{ g/cm}^3$, para los cubos no fue posible alcanzar el valor de 7 g/cm^3 sin que se produjeran defectos de compactación.

Además, los requerimientos de las piezas en función no siempre se corresponden con los aplicados en los ensayos normalizados. Así, cuando un cubo sincronizador se monta en el eje con interferencia, las tensiones a las que está sometido son totalmente distintas a las que experimenta una probeta de tracción, y de ahí que ciertos resultados no puedan ser extrapolables.

Por todo lo anterior, las conclusiones más importantes de este capítulo son:

- Para caracterizar correctamente un material y un proceso, es necesario llevar a cabo actividades sobre productos estándar, que aportarán información vital desde el punto de vista de la caracterización teórica del conjunto material-proceso, pero también sobre el producto que posteriormente se fabricará.
- La resistencia a tracción, la deformación, el límite de fatiga, etc., son factores de entrada imprescindibles desde el punto de vista de la caracterización teórica del material, y que se utilizarán posteriormente en otros análisis como el cálculo por elementos finitos. Sin embargo, para seleccionar un proceso y un material con el cuál producir un determinado producto, estos datos no son suficientes. Es necesario conocer las características propias del

Capítulo 7. Análisis de resultados.

producto a fabricar (geometría, utillajes, tolerancias) pero también las condiciones de contorno en las que dicho producto va a funcionar.

- Durante la realización de estos ensayos, se ha demostrado que en función de la condiciones de fabricación, las propiedades de un mismo material pueden cambiar drásticamente. Así, materiales como el D AE puede alcanzar propiedades superiores a las descritas en la bibliografía [13], cuando se procesa con altas densidades y velocidades de enfriamiento.
- Por otra parte, los materiales con cromo prealeado han demostrado su gran templabilidad, que puede llegar a traducirse en fragilidad si se procesan con velocidades de enfriamiento altas y recocidos antitensiones breves. La consecuencia inmediata es el aumento de la dureza y la pérdida de deformación en los ensayos de tracción. Estas características, pueden interesantes desde el punto de vista de la función cuando el cubo se monta sin interferencia o existe riesgo de desgaste en función, pero se convierten en un problema cuando el montaje se realiza con interferencia. Estos mismos materiales, con idéntica composición química pero con condiciones de proceso diferentes, ofrecen resultados totalmente distintos [14, 15], de manera que pueden adaptarse a los requerimientos de la pieza en función.

No existen materiales intrínsecamente mejores que otros, sino productos fabricados con materiales y procesos cuyas prestaciones mecánicas son teóricamente menores, pero que pueden cumplir perfectamente los requisitos en función.

Bibliografía

1. DANNINGER, H., KREMEL, S., LEITNER, G., JAENICKE-ROESSLER, K, YU, Y., *Degassing and deoxidation processes during sintering of unalloyed and alloyed PM steels*. Powder Metallurgy Progress, 2002. 2: p. 125-140.
2. AGUDÍN, A., BLANCO, J., GARCÍA, P., *Condiciones de proceso Astaloy Cromo*. Informe confidencial Sinterstahl Asturias, 2002.
3. AGUDÍN, A., BLANCO, J., GARCÍA, P., *Mejora de las condiciones de prensado de la referencia 5837*. Informe confidencial Sinterstahl Asturias, 2007.
4. BOCCHINI, G.F., BAGGIOLI, A., GEROSA, R., RIVOLTA, B., SILVA, G., *Cooling rates of P/M steels*. International Journal of Powder Metallurgy, 2004. 40: p. 57-65.
5. ENGSTRÖM, U., FRYKHOLM, R., WARZEL, R., MILIGAN, D., *Sinter Hardening Response of Chromium PM Steels* Proceedings of Euro PM Congress, Basilea (Suiza), 2007. Publicado en CD-ROM, ISBN: 978-1-1899072-31-1.
6. BOCCHINI, G.F., *The Influence of Porosity on the Characteristics of Sintered Materials*. The International Journal of Powder Metallurgy, 1986. 22: p. 185-202.
7. HATAMI, S., MALAKIZADI, A., NYBORG, L., WALLIN, D., *Critical aspects of sinter-hardening of prealloyed Cr-Mo steel*. Journal of Materials Processing Technology, 2010. 210: p. 1180-1189.
8. HÖGANÄS_AB, *Polvos de Hierro y Acero Höganäs para Componentes Sinterizados* 2004.
9. DELARBRE, P., *Siron P850m*. Confidential report PMG Group, 2004.
10. DELARBRE, P., *Siron P725m*. Confidential report PMG Group, 2004.
11. SIGL, L., DELARBRE, P., *Mechanical Properties of Components made from Fe (Cr, Mo) PM Steels*. PM Tool Materials, 2004. 3: p. 67.
12. SIGL, L., DELARBRE, P., ULRIKE, J., *Determination of mechanical properties direct from production*. Powder Metallurgy, 2005. 48(1): p. 13-16.
13. HÖGANÄS_AB, *Polvos de hierro y acero Höganäs para componentes sinterizados*. 1998: p. 125-138.
14. DELARBRE, P., *UW025-12. Sintering procedure with the PM material Astaloy CrA*. Confidential report PMG Group, 2012.
15. FRYKHOLM, R., LITSTRÖM, O., *Influence of Composition and Processing Conditions on the Microstructure and Properties of Astaloy CrA*. Proceedings World PM Congress, Yokohama (Japón), 2012. Ed. CD ISBN: 978-4-9900214-9-8.

Capítulo 7. Análisis de resultados.

CAPÍTULO 8.

Conclusiones finales

Conclusiones relativas a la sinterización a baja temperatura	196
Conclusiones relativas a la sinterización a alta temperatura	197
Conclusiones relativas al ciclo de doble prensado-doble sinterizado	197
Conclusiones relativas a la velocidad de enfriamiento	198
Bibliografía	199

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES FINALES.

A lo largo de los capítulos anteriores se ha alcanzado el objetivo inicial de esta Tesis, que era estudiar la viabilidad de nuevos binomios *composición acero-ruta de procesamiento* que pudieran satisfacer los requisitos exigidos, en el caso de un componente concreto, el cubo sincronizador y se ha analizado además el efecto conjunto sobre dos productos distintos, probetas de tracción y cubos sincronizadores, revelándose la diferencia significativa que se puede obtener en las propiedades.

Se ha constatado que el binomio [CrA+Ni-2P2S endo] puede cumplir los requisitos básicos exigibles en este tipo de componente, superando la competitividad que ofrecerían rutas de procesamiento que incluyeran sinterizaciones en atmósfera de N_2-H_2 .

Como conclusión general, esta Tesis ha confirmado que es posible, mediante rutas de procesamiento de producción en masa, viables industrialmente, fabricar cubos sincronizadores (piezas estructurales de altas prestaciones) con una alta robustez dimensional y utilizando polvos prealeados con bajos contenidos en cromo, incluso en atmósferas no convencionales para este tipo de materiales (endogás). Esta conclusión general se sustenta en los siguientes argumentos:

- La fabricación de cubos sincronizadores que cumplan los requisitos definidos para el producto con aceros sinterizados de baja aleación (CrA), es factible siempre que la ruta de proceso seleccionada se adecúe a la naturaleza del material.
- En este caso, propiedades similares a las obtenidas con materiales tradicionales (Astaloy CrM o Distaloy AE) pueden ser alcanzadas e incluso superadas.
- La utilización de atmósferas de endogás, más competitivas desde el punto de vista del coste de proceso y tradicionalmente prohibidas para los materiales con contenidos en elementos de aleación con alta afinidad por el oxígeno, podrían convertirse en una alternativa a las atmósferas de N_2/H_2 para una nueva generación de materiales con contenidos menores de dichos elementos de aleación ¹. El CrA pertenece a esta nueva generación de materiales, cuyas propiedades mecánicas pueden además mejorarse con mínimas adiciones de

¹ Esta ruta de fabricación puede resultar válida para aquellos productos cuyos requisitos en función no sean extremos. En este caso, sería necesario realizar algunas modificaciones en las instalaciones tradicionales de sinterizado con endogás para garantizar una calidad constante de la atmósfera y la detección de situaciones anormales o inestables durante el sinterizado.

Capítulo 8. Conclusiones finales.

elementos tradicionalmente utilizados en la industria pulvimetalúrgica como el níquel o el cobre.

- Las propiedades de los productos sinterizados dependen de las condiciones del proceso de fabricación, pero también del efecto combinado que dichas condiciones de proceso pueden tener sobre el material en función de su composición química, de su geometría y ruta de fabricación.
- El tipo de material tiene efectos sobre el propio proceso de fabricación, lo que implica que procesos de fabricación teóricamente iguales, no lo son cuando el material a procesar cambia. (Ejemplo: la recuperación elástica de los utillajes o las presiones de compactación varían significativamente en función del material a procesar).

De manera más detallada, las conclusiones obtenidas durante la investigación se pueden resumir en los siguientes apartados:

Conclusiones relativas a la sinterización a baja temperatura.

Se ha demostrado que con sinterizaciones a baja temperatura, combinadas con una compactación que garantice densidades por encima de $7,1-7,2 \text{ g/cm}^3$ y altas velocidades de enfriamiento, es posible obtener una mejora en las propiedades de los materiales tradicionales [1]. Además, materiales de baja aleación procesados bajo estas mismas condiciones, pueden alcanzar o incluso superar estas mismas propiedades, como se confirma también en otros trabajos [2, 3].

En cuanto al sinterizado de materiales con elementos de alta afinidad por el oxígeno, como el CrM ó el CrA, frente a los requisitos iniciales para sinterizar CrM (horno cerrado), existen estudios en los que se ha conseguido con éxito sinterizar materiales con cromo en hornos de cinta metálica (abiertos) [4]. El siguiente paso es el de conseguir estos mismos resultados en un horno tradicional de endogás, modificado para controlar la atmósfera de manera que el sinterizado se lleve a cabo de forma robusta. Este proceso abre una nueva vía de investigación destinada a conseguir las propiedades necesarias en el material con el menor coste de sinterizado posible [5]. Así, están ya en marcha numerosas investigaciones cuyo objetivo es mejorar el control de estas atmósferas para garantizar la calidad del producto sinterizado [6], definiendo las modificaciones a realizar en los hornos tradicionales para llevar a cabo el sinterizado de este tipo de materiales.

Conclusiones relativas a la sinterización a alta temperatura.

Los resultados obtenidos tras la sinterización a alta temperatura en cuanto a la desoxidación de los materiales (especialmente aquellos que contienen cromo), son coherentes con los obtenidos en estudios similares [7, 8].

Sin embargo, se ha demostrado que el sinterizado a alta temperatura no garantiza de forma absoluta una mejora de las propiedades físicas o mecánicas de los materiales procesados. Incluso cuando este sinterizado se lleva a cabo de forma correcta y se consigue la desoxidación esperada de acuerdo a las condiciones de proceso, propiedades como la resistencia a tracción o la deformación no presentan una mejora correspondiente a este mayor grado de desoxidación. Velocidades de enfriamiento muy altas que produzcan una fragilización en el material durante el templado, y recocidos antitensiones demasiado cortos (inferiores a 60 minutos) o a temperaturas bajas (por debajo de los 200°C) que no logren relajar dicha fragilidad, pueden ser dos factores que impidan la obtención de propiedades mejoradas tras el sinterizado a alta temperatura [9-13]. Este hecho es más relevante en los materiales con elementos prealeados que en aquellos con elementos aleados por difusión, ya que la templabilidad de los primeros es mucho mayor.

Este resultado es especialmente relevante en el momento de realizar el diseño del proceso de fabricación de piezas a alta temperatura, ya que se ha demostrado que no basta con asegurar que el sinterizado se lleva a cabo a alta temperatura, sino que el resto de los parámetros del proceso deben ajustarse para optimizar los resultados.

Conclusiones relativas al ciclo de doble prensado-doble sinterizado

El ciclo doble prensado-doble sinterizado, es la manera más efectiva de conseguir un aumento en la densidad para todos los materiales analizados. Como se ha demostrado a lo largo de esta investigación, la densidad tiene una influencia sobre la variación dimensional mayor que la composición química de los distintos materiales, siendo dicha variación siempre positiva para todos los materiales.

Además, esta ruta de fabricación demuestra ser más efectiva para obtener una mejora en las propiedades mecánicas que la sinterización a alta temperatura para los materiales comparados, bajo las condiciones de proceso utilizadas en los ensayos de esta Tesis. En otras investigaciones sin embargo, se ha demostrado que cuando las condiciones de sinterizado y recocido antitensiones en materiales con cromo se optimizan, la mejora de las propiedades mecánicas debidas a la sinterización a alta temperatura, supera a las obtenidas debido a una mayor densificación [14].

Capítulo 8. Conclusiones finales.

Por otra parte, para definir las condiciones en las que el primer sinterizado debe llevarse a cabo es muy importante tener en cuenta la composición y naturaleza del material. Las condiciones de este primer sinterizado influyen decisivamente en los siguientes pasos de proceso, especialmente en el segundo prensado [15, 16], y deben ajustarse para poder alcanzar las densidades objetivo durante este segundo prensado. Temperaturas demasiado altas en este primer sinterizado tendrían como consecuencia el inicio de la difusión del carbono, un aumento de las presiones de compactación necesarias en el segundo prensado, con el consiguiente riesgo para los utilajes y una menor robustez en dicho proceso de prensado.

Conclusiones relativas a la velocidad de enfriamiento

En la actualidad, el binomio *composición acero-ruta de procesado* evoluciona hacia dos vías totalmente diferentes en cuanto a su concepción del proceso: por una parte, se desarrollan nuevos materiales de baja aleación autotemplables [2, 17-19] y por otra, materiales de aún más baja aleación destinados a la consecución de las propiedades tras procesos secundarios de endurecimiento [20-22]. Los procesos y materiales analizados en esta Tesis son todos ellos “*sinter-hardening*”, con diferentes velocidades de enfriamiento. Se ha demostrado que la velocidad de enfriamiento, además de influir de manera decisiva en algunas propiedades como la dureza, también lo hace sobre las propiedades dimensionales [23]. Este resultado es especialmente relevante en productos con tolerancias dimensionales ajustadas.

Igualmente, se ha observado que las propiedades de los materiales en función de la velocidad de enfriamiento entre materiales con elementos prealeados y materiales con elementos aleados por difusión, presentan diferencias notables. Por ello, no es posible llevar a cabo de manera fiable extrapolaciones de resultados entre materiales incluso con composiciones químicas similares.

En términos generales, puede decirse que la velocidad de enfriamiento tiene una influencia que va más allá de los resultados que en un primer momento cabría esperar, y que estarían relacionados especialmente con las propiedades mecánicas del material. Se ha demostrado que esta tiene también una notable influencia en propiedades físicas y dimensionales. Por otra parte, los resultados deben ser contemplados de manera conjunta, de forma que no se observe un sólo resultado o una única condición de proceso, sino que se analicen de manera global.

Bibliografía

1. HÖGANÄS_AB, *Polvos de hierro y acero Höganäs para componentes sinterizados*. 1998: p. 125-138.
2. FRYKHOLM, R., LITSTRÖM, O., *Influence of Composition and Processing Conditions on the Microstructure and Properties of Asteel CrA*. Proceedings World PM Congress, Yokohama (Japón), 2012. Ed. CD ISBN: 978-4-9900214-9-8.
3. ENGSTRÖM, U., BERG, S., FRYKHOLM, R., SZABO, C., *High Performance Materials for Sinter Hardening Applications*. Proceedings PM World Congress, Florencia (Italia), 2010. Publicado en CD-ROM, ISBN: 978-1-899072-19-4.
4. LINDQVIST, B., KANNO, K., *Considerations When Sintering Oxidation-Sensitive PM Steels*. http://www.hoganas.com/Documents/Published%20Articles/2002/Considerations_when_sintering_oxidation_sensitive_pm_steels.pdf (2013), 2002.
5. CASTRO, F., VEIGA, A., BAUMGAERTNER, F., HEYDE, J., SACCAROLA, E., BUENO, S., *Endogas sintering of a Cr-containing PM steel*. Proceedings of PowderMet Congress, Nashville (EE.UU.), 2012. Publicado en CD-ROM, ISBN: 978-0-9853397-2-2.
6. HOLM, T., MALAS, A., WIBERG, S., *Furnace atmospheres No.8 Sintering of steels*. Linde AG, 2011.
7. KREMEL, S., DANNINGER, H., YU, Y., *Effect of sintering conditions on particle contacts and mechanical properties of PM steels prepared from 3%Cr prealloyed powder*. Powder Metallurgy Progress, 2002. 2: p. 211-221.
8. DANNINGER, H., GIERL, C., KREMEL, S., LEITNER, G., JAENICKE-ROESSLER, K., YU, Y., *Degassing and Deoxidation Processes during Sintering of Unalloyed and Alloyed PM Steels*. Powder Metallurgy Progress, 2002. 2: p. 125-140.
9. KING, P., MARUCCI, M., EDWARDS, M., FRAYMAN, B., WHITEHOUSE, D., PAYNE, R., POSTERARO, R., *Advanced Performance Alloys Processed by High Temperature Sintering Technique*. Advances in Powder Metallurgy&Particulate Materials, published by MPIF, 1994. 7: p. 217-129.
10. CHAGNON, F., GAGNÉ, M., *Effect of Tempering Temperature on Mechanical Properties and Microstructure of Sinter Hardened Materials*. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, MPIF, Princeton, 1999. 7: p. 205-216.
11. BERG, S., MAROLI, B., *Process Route Influence on Performance of PM Steels Prealloyed with Chromium*. Advances in Powder Metallurgy&Particulate Materials, published by MPIF, 2004. 7: p. 41-49.
12. MILLIGAN, D., ENGSTRÖM, U., SMITH, S., *High Temperature Sintering – a Cost Effective Way to Future High Performance Materials*. <http://www.hoganas.com/Documents/Published%20Articles>

Capítulo 8. Conclusiones finales.

- /2005/High_temperature_sintering_a_cost_effective_way.pdf (2013), 2005.
13. MAROLI, B., BERG, S., THORNE, P., ENGSTRÖM, U., *Sinter-Hardening and Heat Treatment of Materials based on Astaloy CrM*. Advances in Powder Metallurgy&Particulate Materials, published by MPIF, 2003. 5: p. 5-19.
 14. LINDSLEY, B., *Sintering of Chromium Containing PM Steels Processed to High Density*. Advances in Powder Metallurgy&Particulate Materials, published by MPIF, 2008. Part 5: p. 150-160.
 15. GARCÍA, P., CAMPOS, M., TORRALBA, J.M., *Dimensional consistency achieved in high-performance synchronizing hubs*. Revista de Metalurgia 2013. 49: p. 55-64.
 16. KALANTARI, A., AZADBEH, M., *Effect of Manufacturing Parameters on DP/DS Process- Production of High Dense Cr-Mo Steels*. Proceedings of PM World Congress, Florencia (Italia), Single Compaction Processing to High Density, 2010. 1: p. 557-565.
 17. LARSSON, C., ENGSTRÖM, U., *High Performance Sinter Hardening Material for Synchronizing Hubs*. Powder Metallurgy, 2011. 55: p. 88-91.
 18. LINDSLEY, B., BRIAN JAMES, W., *Sinter Hardening Response of Cr-Si-Ni-Mo Containing Steel*. Proceedings Euro PM Congress., 2005. 1: p. 275-281.
 19. STEPHENSON, T., KOROTKIN, M., METCALFE, S., *Lean alloy Nickel PM steels*. Proceedings of EURO PM Congress, Mannheim (Alemania), 2008. 1: p. 173-178.
 20. WARZEL III, R., FRYKHOLM, R., *Lean Diffusion Alloyed Steel for Heat Treat Application*. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, compiled by M. Bulger and B. Stebick, Metal Powder Industries Federation, 2010. 7: p. 30-43.
 21. SOKOLOWSKI, P., LINDSLEY, B., *Leaner alloys for the PM industry*. Powder Metallurgy, 2012. 55(2): p. 84-87.
 22. FRYKHOLM, R., LITSTRÖM, O., *Heat Treatment of Distaloy AQ - Processing Aspects and Properties Achievable*. Proceedings World PM Congress, Yokohama (Japón), 2012. Ed. CD ISBN: 978-4-9900214-9-8.
 23. GARCÍA, P., *Comportamiento del acero prealeado Astaloy Cromo durante el sinterizado en un horno de atmósfera reductora*. Proyecto de investigación. Departamento Materiales, Escuela Superior Minas Oviedo, 2005.

Anexos

ANEXO I.

*Probetas de alta densidad:
porosidad de cada material en
función de la ruta de procesado
y de la atmósfera de
sinterización*

ANEXO I. PROBETAS DE ALTA DENSIDAD: POROSIDAD DE CADA MATERIAL EN FUNCIÓN DE LA RUTA DE PROCESADO Y DE LA ATMÓSFERA DE SINTERIZACIÓN.

Los análisis metalográficos se han llevado a cabo en superficie e interior de las probetas, para evaluar la posible influencia de las condiciones de proceso.

En el caso del material CrA+Cu (Figura A I. 1 y Figura A I. 2), se observa la presencia de porosidad secundaria debida a la fusión del cobre, cuya granulometría es mayor que la del material base (100-mesh). La porosidad del proceso a alta temperatura es más redondeada y el porcentaje de porosidad cerrada es mayor que en los procesos a baja temperatura.

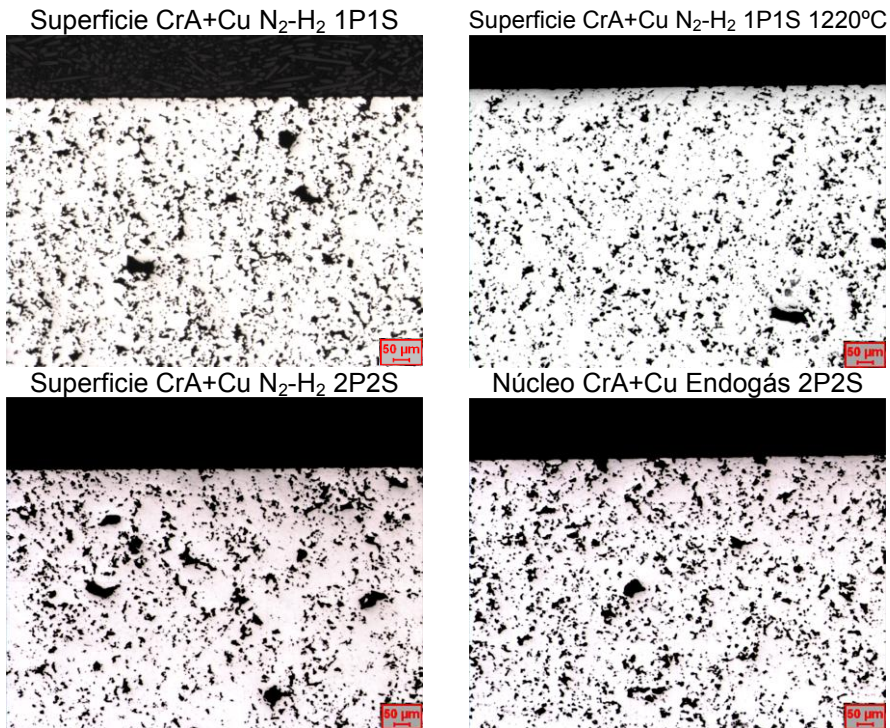


Figura A I. 1. Porosidad en superficie en función de la ruta de proceso para el material CrA+Cu.

Anexo I. Porosidad probetas de tracción de alta densidad

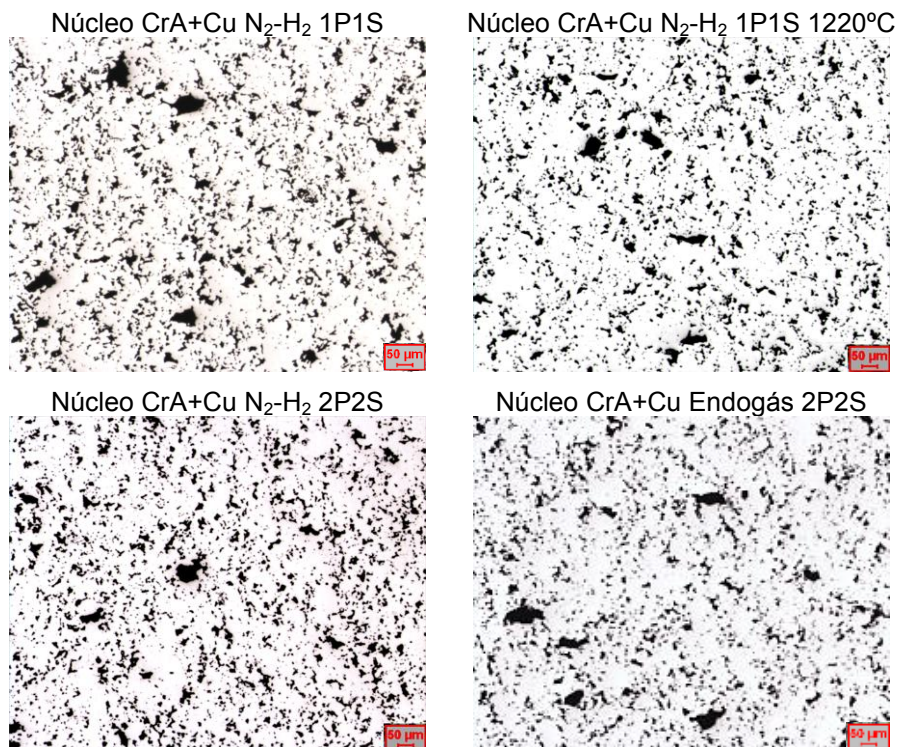


Figura A I. 2. Porosidad en núcleo función de la ruta de proceso para el material CrA+Cu.

Tanto en el material CrA+Cu como en el CrA+Ni cuando la ruta de proceso es 2P2S, se observa que la porosidad es menor. En ambos materiales esta se encuentra uniformemente distribuida (salvo la porosidad secundaria para el material CrA+Cu) y no existen diferencias apreciables entre el interior y la superficie de las muestras. Cuando el sinterizado se lleva a cabo en atmósfera de endogás se observa una mayor presencia de óxidos, resultado coherente con los valores del contenido de oxígeno medido tras el sinterizado. Las imágenes correspondientes al CrA+Ni pueden observarse en las figuras Figura A I. 3 y Figura A I. 4.

Anexo I. Porosidad probetas de tracción de alta densidad

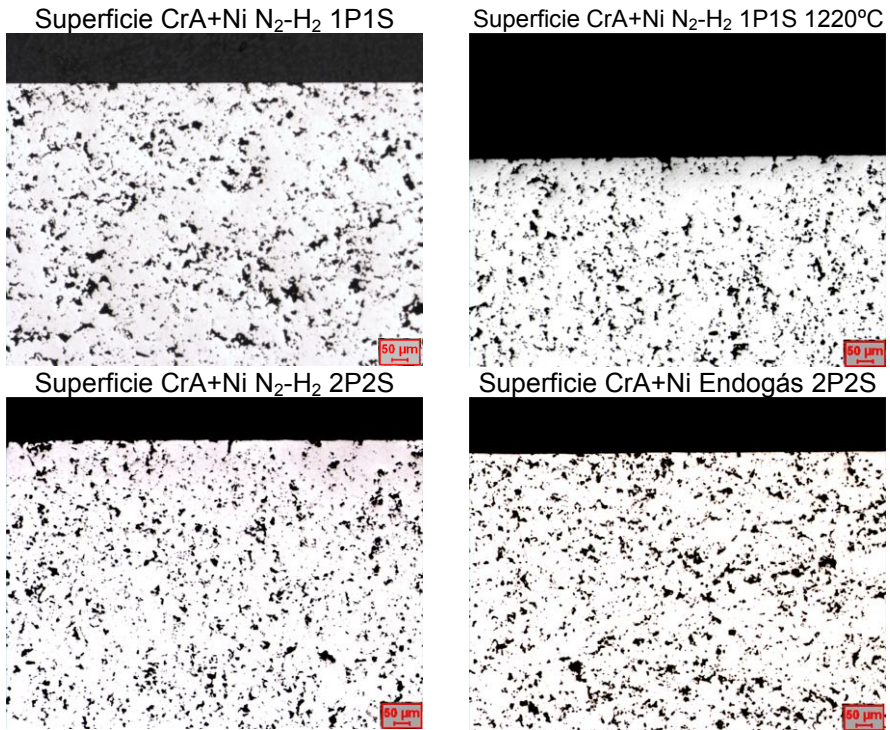


Figura A I. 3. Porosidad en superficie en función de la ruta de proceso para el material CrA+Ni.

Anexo I. Porosidad probetas de tracción de alta densidad

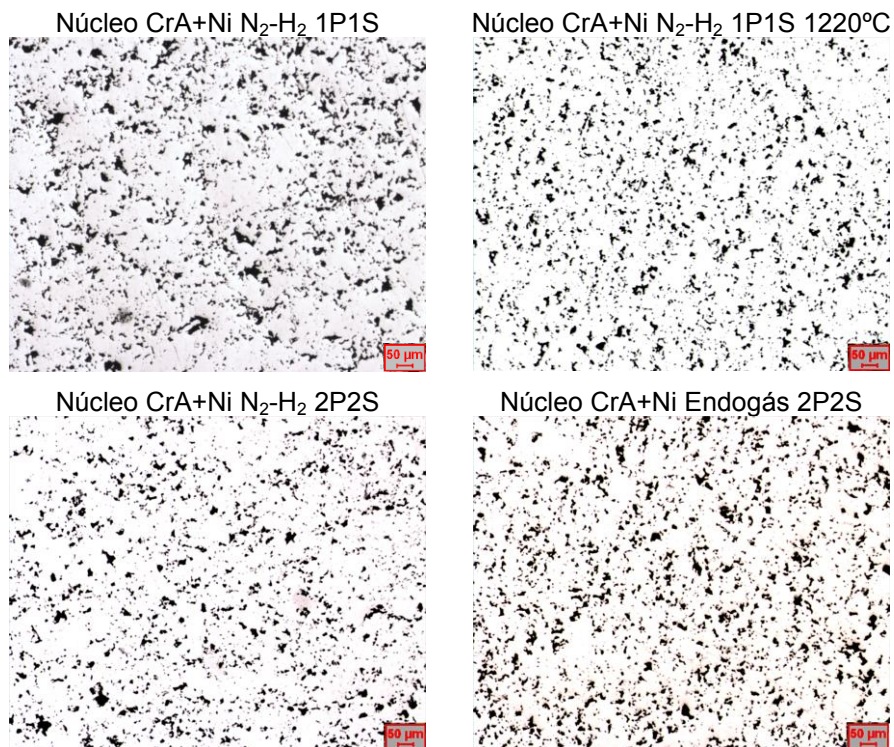


Figura A I. 4. Porosidad en núcleo función de la ruta de proceso para el material CrA+Ni.

En el caso del material CrA+Ni, la sinterización a alta temperatura aumenta la proporción de porosidad cerrada y la morfología de los poros es mucho más redondeada que a baja temperatura.

Anexo I. Porosidad probetas de tracción de alta densidad

La porosidad del material CrM (Figura A I. 5 y Figura A I. 6) se corresponde con los valores de densidad obtenidos para este material, los más bajos de todos los materiales analizados. Se observa una disminución significativa de dicha porosidad cuando la ruta de proceso incluye dos prensados o al sinterizar a alta temperatura.

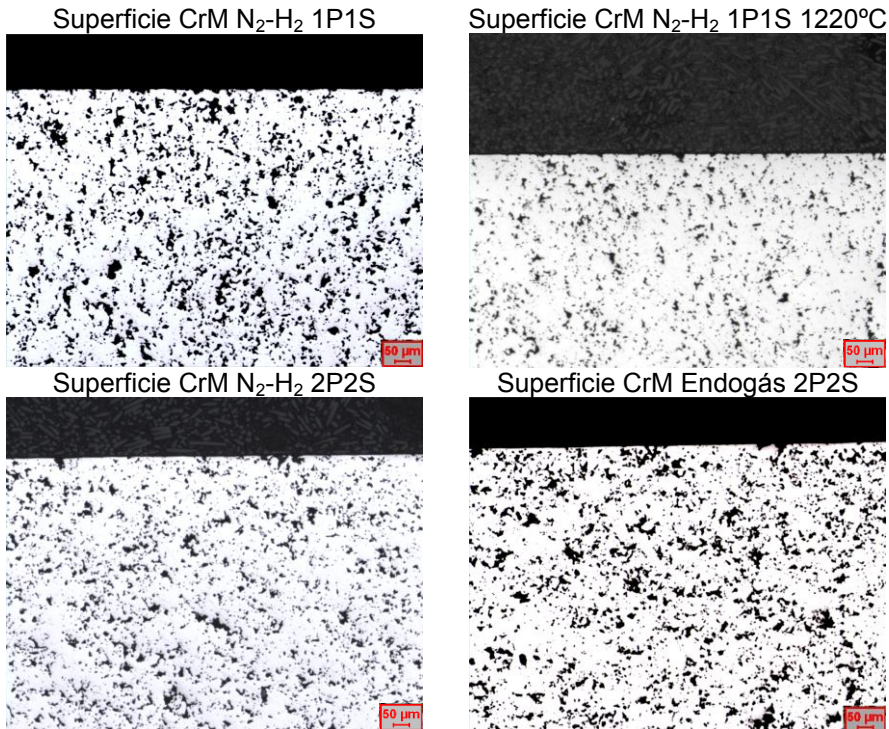


Figura A I. 5. Porosidad en superficie en función de la ruta de proceso para el material CrM.

Anexo I. Porosidad probetas de tracción de alta densidad

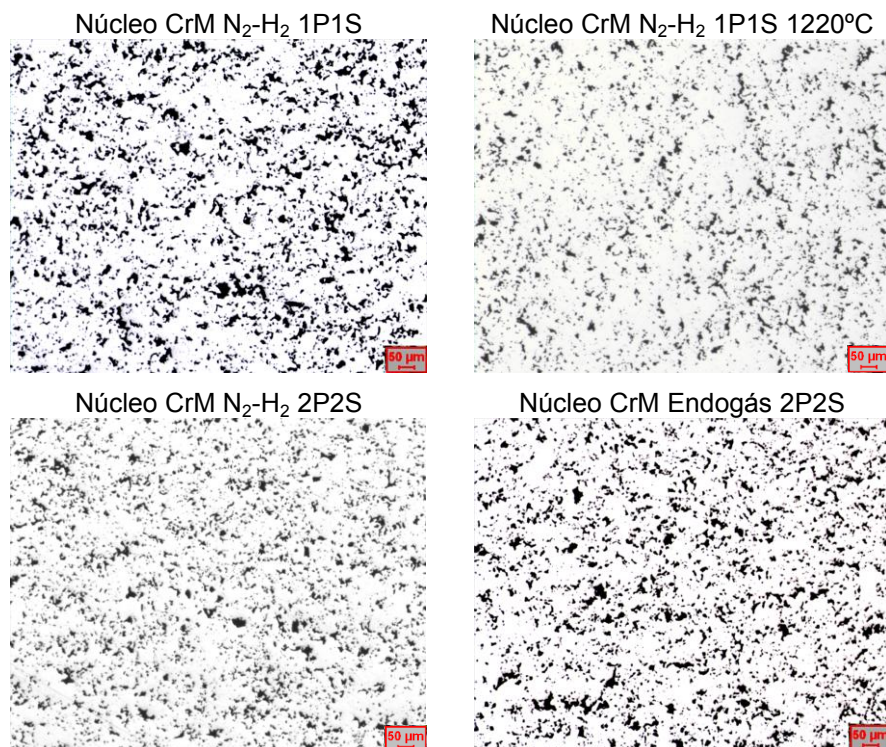


Figura A I. 6. Porosidad en superficie en función de la ruta de proceso para el material CrM.

En los sinterizados en atmósfera de N₂-H₂, no existen diferencias apreciables entre la superficie y el interior de las muestras. Sin embargo, cuando el sinterizado se lleva a cabo en atmósfera de endogás, en la superficie son más fácilmente identificables los óxidos en los bordes de las partículas.

Anexo I. Porosidad probetas de tracción de alta densidad

Para el D AE, se observa una importante disminución de la porosidad cuando el proceso de fabricación se lleva a cabo por la ruta de doble compactación. Este comportamiento en la porosidad es coherente con los valores de las densidades obtenidos en las distintas etapas del proceso de fabricación. La porosidad para las diferentes rutas de fabricación en superficie y núcleo puede observarse en las Figura A I. 7 y **Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

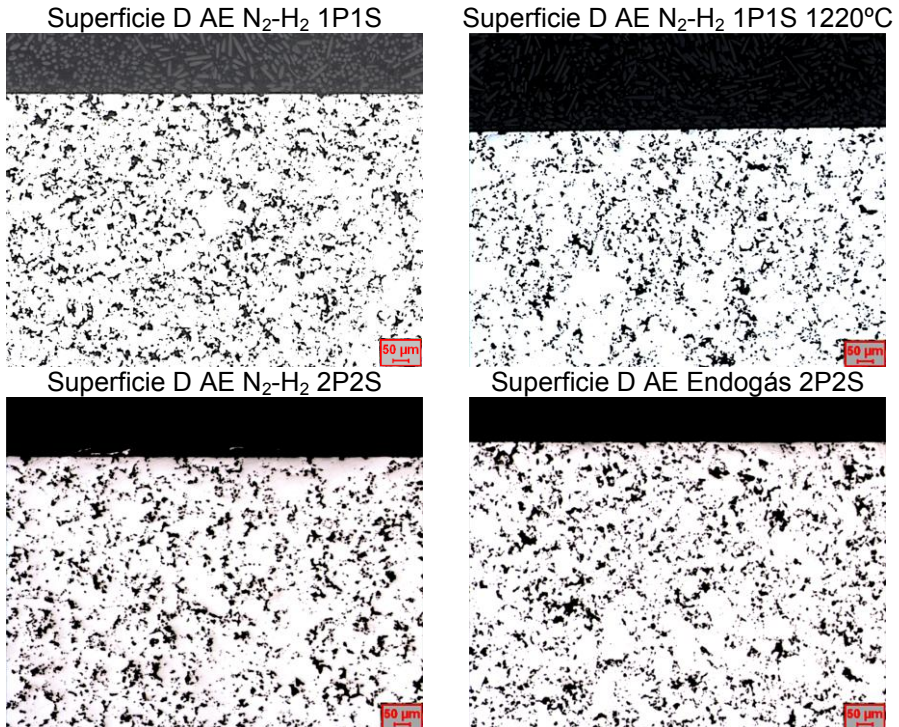


Figura A I. 7. Porosidad en superficie en función de la ruta de proceso para el material D AE.

Anexo I. Porosidad probetas de tracción de alta densidad

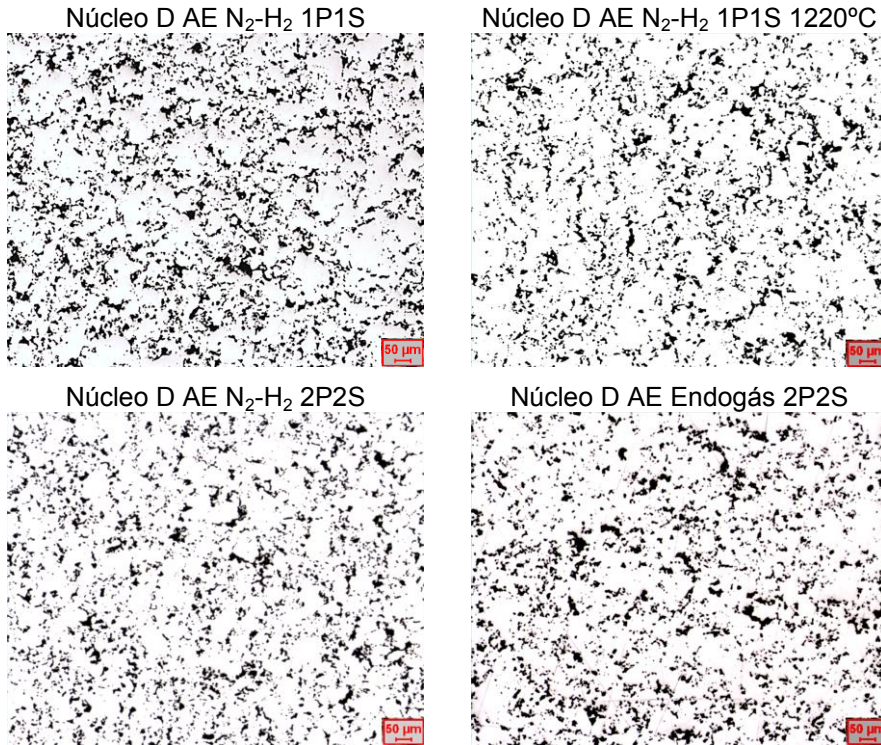


Figura A I. 8. Porosidad en núcleo en función de la ruta de proceso para el material D AE.

A pesar de que este material contiene cobre en su composición química, no se encuentran evidencia de porosidad secundaria, debido al hecho de que este material se encuentre aleado por difusión. No se observan diferencias entre superficie e interior de la pieza, y en general la porosidad es homogénea y está uniformemente distribuida.

Anexo I. Porosidad probetas de tracción de alta densidad

El aspecto de la porosidad para el material CrA, Figura A I. 9 y Figura A I. 10 es similar al que se observa en el material CrA+Ni, uniformemente distribuida, sin diferencias apreciables entre superficie y núcleo y acorde a los valores de densidad obtenidos. La porosidad se redondea con el sinterizado a alta temperatura y, tanto en este proceso como en el que incluye dos prensados y dos sinterizados, se observa una disminución significativa de la porosidad.

Cuando el sinterizado se lleva a cabo en atmósfera de endogás, se observa una mayor cantidad de óxidos de cromo, tanto en las superficie como en el interior de las muestras.

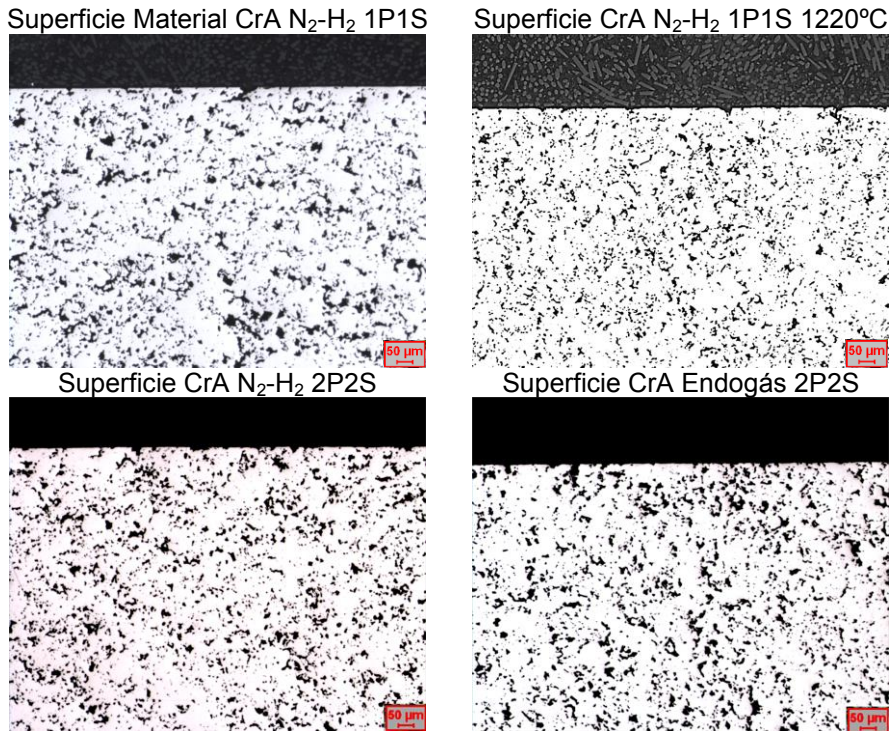


Figura A I. 9. Porosidad en superficie en función de la ruta de proceso para el material CrA.

Anexo I. Porosidad probetas de tracción de alta densidad

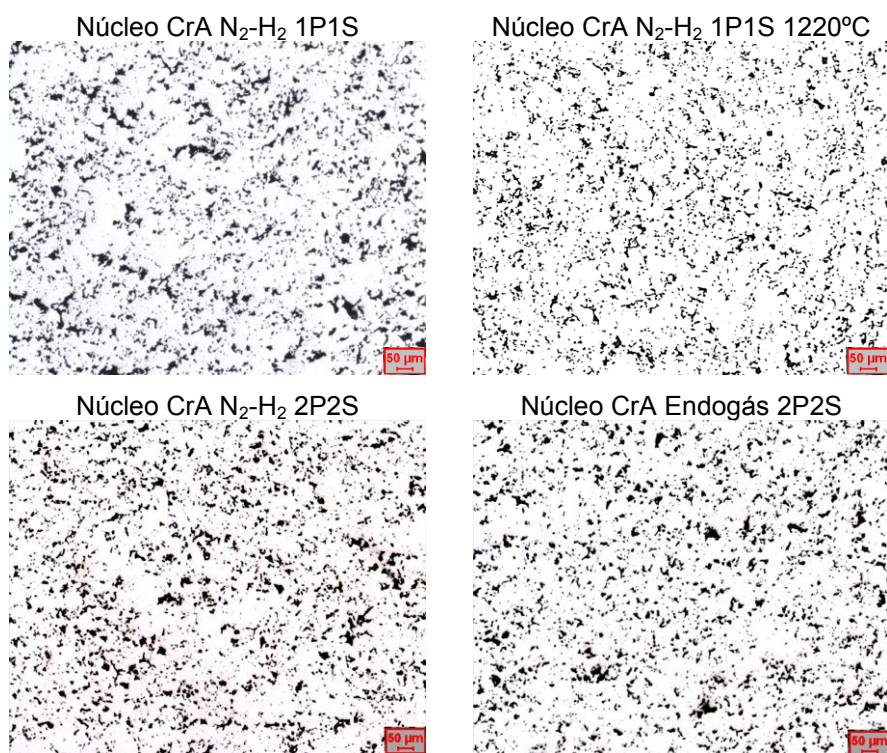


Figura A I. 10. Porosidad en superficie en función de la ruta de proceso para el material CrA.

ANEXO II

*Cubos sincronizadores:
porosidad de cada material en
función de la velocidad de
enfriamiento*

ANEXO II. CUBOS SINCRONIZADORES: POROSIDAD DE CADA MATERIAL EN FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO.

La Figura A II. 1 muestra la porosidad en superficie y núcleo para el material CrA+Cu.

Las micrografías obtenidas para el material Cr+Cu tras el sinterizado con las distintas condiciones de enfriamiento, no muestran diferencias apreciables en la porosidad en función de dichas velocidades de enfriamiento. Así mismo, se observa la existencia de porosidad secundaria debida a la difusión del cobre durante el sinterizado. El tamaño de esta porosidad evidencia la diferencia granulométrica entre el cobre añadido (mezclado, 100-mesh) y el material base CrA. Salvo por la existencia de esta porosidad secundaria, la distribución de poros en el material está homogéneamente distribuida.

Para el material CrA+Ni (Figura A II. 2), las micrografías son coherentes con los datos de densidad. Se observa que este material presenta la mayor densificación de todos los analizados. En este caso no existe porosidad secundaria, ya que el cobre no es uno de los elementos de aleación, y la porosidad es homogénea, distribuida uniformemente, tanto en la superficie como en el interior de las muestras.

No se observa ningún efecto sobre la porosidad en función de la velocidad de enfriamiento.

La porosidad del material CrM (Figura A II. 3) se corresponde con los menores valores de densidad de este material. No se observan distribuciones heterogéneas de densidad en las muestras y tampoco variaciones significativas entre la superficie y el interior de las muestras.

Así mismo, la distribución y contenido de óxidos en el material es coherente con los valores de oxígeno documentados en el Capítulo 6. Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre los cubos sincronizadores en el proceso de "*sinter-hardening*". No se observa un incremento significativo de óxidos cuando la velocidad de enfriamiento aumenta.

En el caso del D AE (Figura A II. 4), la densidad del primer prensado se situó en el entorno de los 7 g/cm³, con lo cual es posible observar cómo la porosidad de este material es notablemente mayor a la del material CrA+Ni.

Al igual que para los materiales anteriores, no se observan variaciones en la porosidad al cambiar las condiciones de velocidad de enfriamiento y la porosidad es homogénea y está uniformemente distribuida, tanto en el interior como en la superficie de las muestras.

Anexo II. Porosidad cubos sincronizadores distintas velocidades enfriamiento.

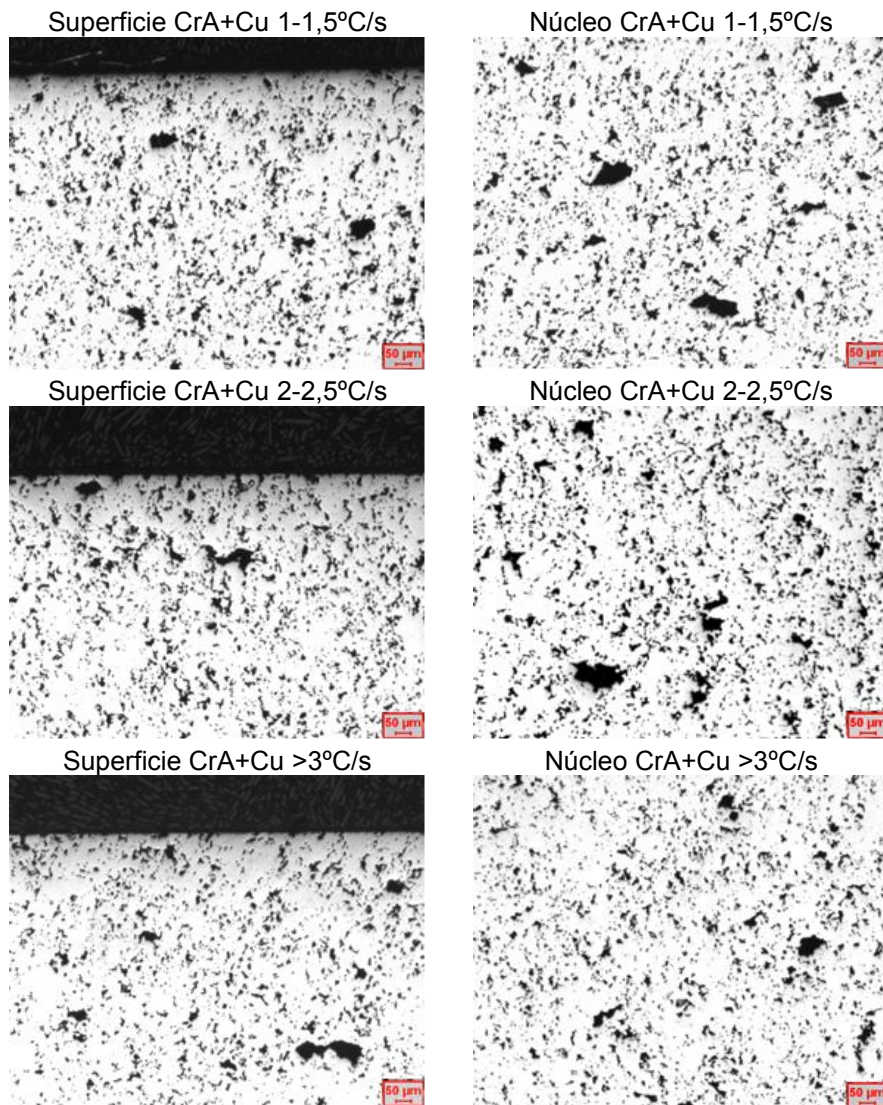


Figura A II. 1. Porosidad en función de la velocidad de enfriamiento para el material CrA+Cu.

Anexo II. Porosidad cubos sincronizadores distintas velocidades enfriamiento.

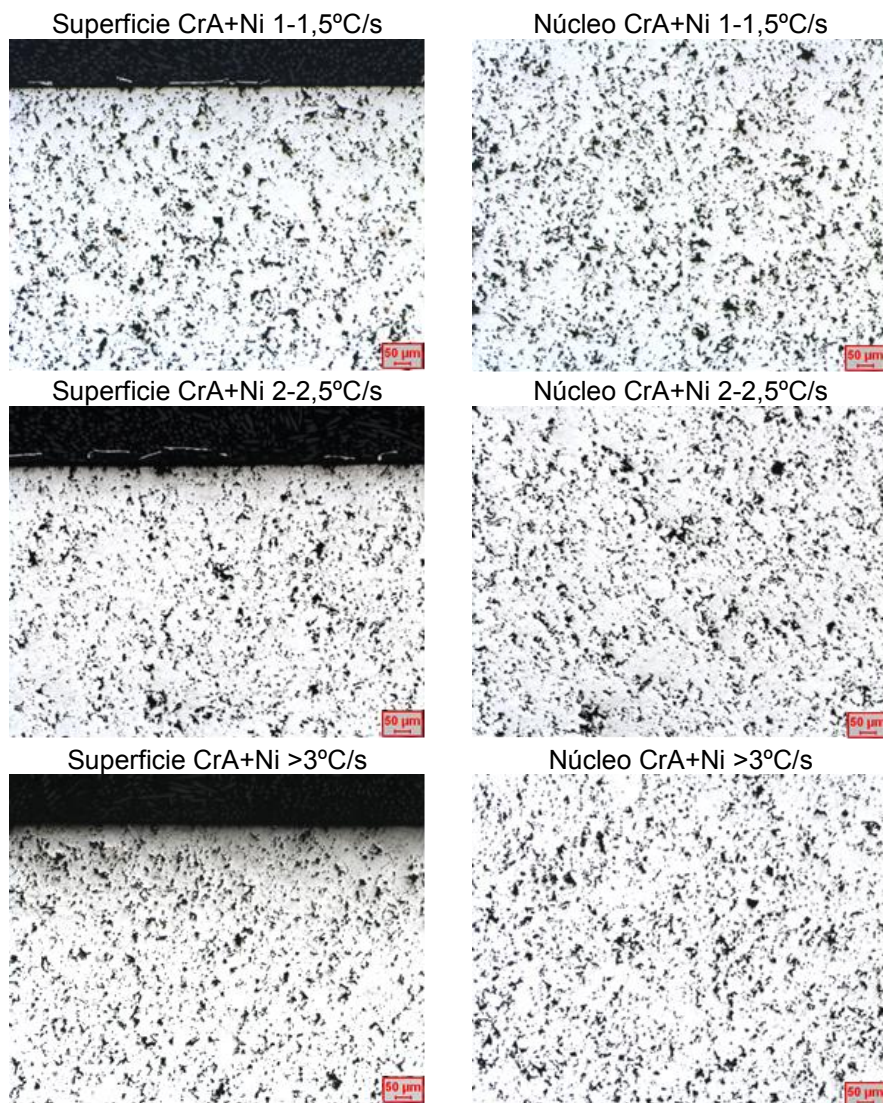


Figura A II. 2. Porosidad en función de la velocidad de enfriamiento para el material CrA+Ni.

Anexo II. Porosidad cubos sincronizadores distintas velocidades enfriamiento.

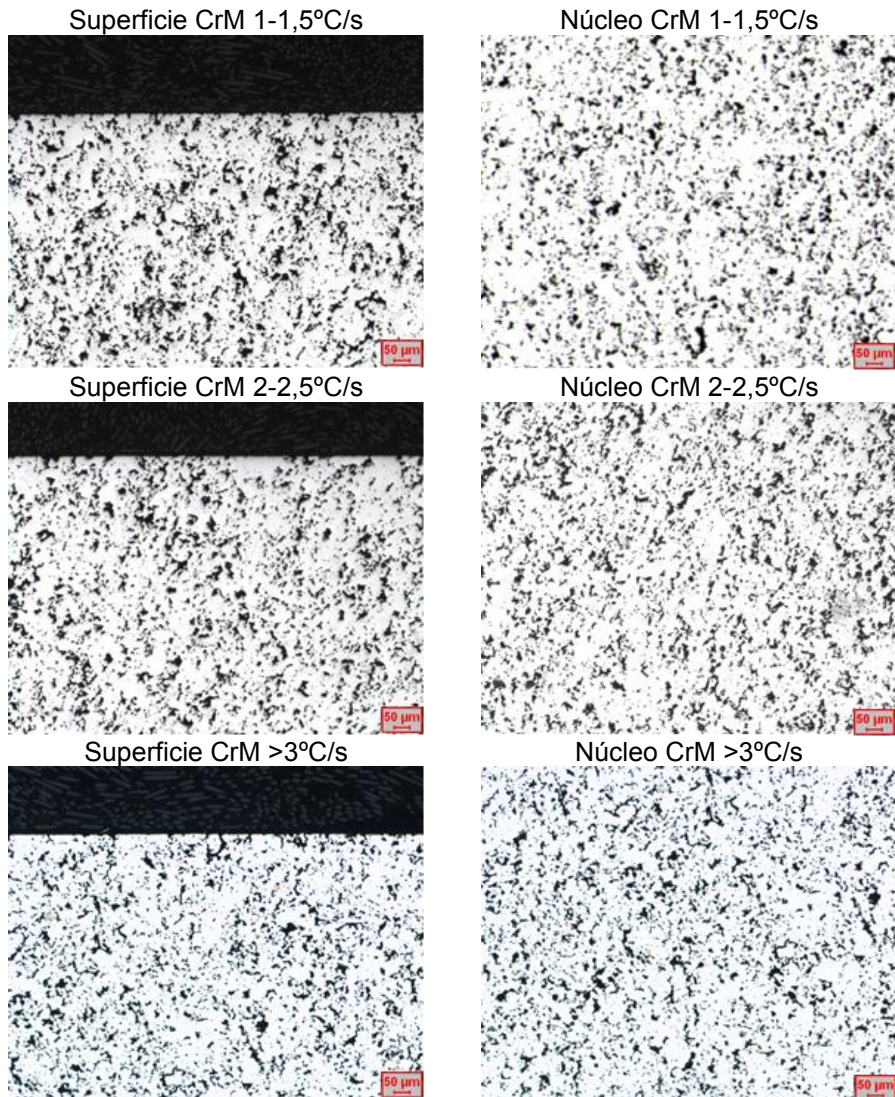


Figura A II. 3.. Porosidad en función de la velocidad de enfriamiento para el material CrM.

Anexo II. Porosidad cubos sincronizadores distintas velocidades enfriamiento.

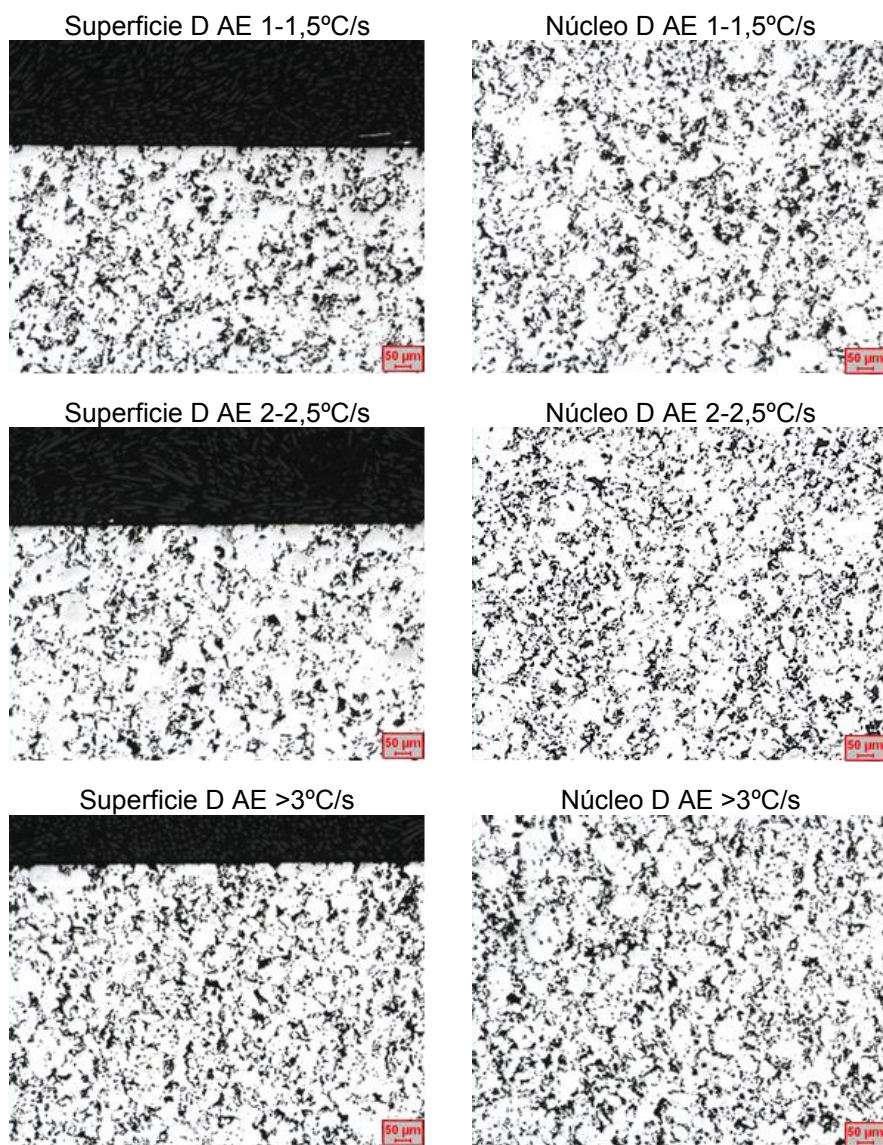


Figura A II. 4. Porosidad en función de la velocidad de enfriamiento para el material D AE.